

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# Request Form for Translation

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/508,369

Requester's Name: Enrique Osorio

Phone No. : 703-305-3440

Fax No. : \_\_\_\_\_

Office Location: CP11-DO1

Art Unit/Org. : 1775

Group Director: \_\_\_\_\_

Is this for Board of Patent Appeals? \_\_\_\_\_

Date of Request: 2/04/02

Date Needed By: ASAP

Please do not write ASAP-indicate a specific date!

Signature Required for RUSH: \_\_\_\_\_

## Document Identification (Select One):

\*(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*

☒ Patent

Document No. 2,252,421

Language French

Country Code \_\_\_\_\_

Publication Date 11/27/73

No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)

☐ Article

Author \_\_\_\_\_

Language \_\_\_\_\_

Country \_\_\_\_\_

☐ Other

Type of Document \_\_\_\_\_

Country \_\_\_\_\_

Language \_\_\_\_\_

## Document Delivery (Select Preference):

☒ Delivery to Exmr. Office/Mailbox Date: 3-26-02 (STIC Only)

☐ Call for Pick-up Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

## STIC USE ONLY

### Search

Processor: MC  
Date assigned: 3-4-02  
Date filled: 3-4-02  
Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_  
Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

### Translation

Date logged in: \_\_\_\_\_

PTO estimated words: 15,049

Number of pages: 64

In-House Translation Available: \_\_\_\_\_

In-House:

Translator: \_\_\_\_\_

Assigned: \_\_\_\_\_

Returned: \_\_\_\_\_

Contractor: \_\_\_\_\_

Name: F20

Priority: S

Sent: 3-5-02

Returned: 3-26-02

PTO 2002-1856

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

☒ (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

\_\_\_\_\_ (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

\_\_\_\_\_ (Yes/No)

Check here if Machine

Translation is not acceptable:

(It is the default for Japanese Patents, '93 and onwards with avg. 5 day turnaround after receipt)

PTO 02-1856

CY=FR DATE=19750620 KIND=PATENT  
PN=2,252,421

POLYMER-COATED ALUMINUM PRODUCTS AND THEIR MANUFACTURE  
[Produits d'aluminium revêtus d'un polymère et leur fabrication]

SIGMUND BEREDAY

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D. C. March 2002

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): FRANCE
DOCUMENT NUMBER	(11): 2252421
DOCUMENT KIND	(12): PATENT APPLICATION
PUBLICATION DATE	(41): 19750620
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 73/42108
APPLICATION DATE	(22): 19730311
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C23F 17/00; C09D 3/00; C23B 9/02
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): NOT NAMED
APPLICANT	(71): BEREDAY, SIGMUND
TITLE	(54): POLYMER-COATED ALUMINUM PRODUCTS AND THEIR MANUFACTURE
FOREIGN TITLE	(54A): PRODUITS D'ALUMINIUM REVÊTUS D'UN POLYMÈRE ET LEUR FABRICATION



The present invention concerns the surface treatment of /1\*  
aluminum and, in particular, a process and a device for producing  
on the same a surface that is active with respect to polymers and  
for the permanent attachment of a protective coating consisting of  
an organic film-generating product. The invention likewise  
concerns the products thus obtained.

Numerous methods have been proposed for the bonding of film-  
generating polymers to aluminum surfaces; but, in general, the bond  
between the polymer film and the aluminum has not been particularly  
satisfactory. One polymer that is particularly difficult to unite  
with aluminum is polytetrafluoroethylene (likewise known under the  
trade name "Teflon").

One method consists of interposing an intermediate finishing  
layer between the metallic surface and the polymer layer. This  
procedure requires a difficult manipulation of these material, is  
rather costly and does not assure a strongly adherent coating. One  
of the principal problems of those procedures where the bond has  
generally a physical character is due to the intrinsic nonadherence  
characteristics of the polytetrafluoroethylene.

A process proposed in United States of America patent no.  
2,944,917 consists of forming anchoring cavities in the aluminum  
surface, characterized by hollows produced by etching with an

---

\*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign  
text.

average depth of less than 30  $\mu\text{m}$ . An aqueous dispersion of polytetrafluoroethylene is deposited on the surface in the form of a succession of elementary layers, each of the layers being dried and melted before the next layer is applied. This type of bond is mechanical in nature.

In another process, described in United States of America patent no. 3,304,221, polytetrafluoroethylene is applied, in the form of a powder with particles measuring at least 75  $\mu\text{m}$ , to a substrate (one consisting for example of aluminum) that has been roughened. A continuous film consisting of the same material is then superimposed at a temperature of at least 343 °C in order to form a stratified mechanically bonded structure.

Generally, the utilization of anodized films designed to receive polymer coatings per the prior art requires the utilization of relatively thick oxide films (up to 0.025 mm or more) characterized by a relatively high degree of surface porosity. It has been indicated that in general those factors increasing the porosity of an anodic oxide film improve the adhesion of a paint or of an organic coating. To obtain the desired degree of porosity, /2 relatively thick anodic films are produced, which require treatments of rather long duration and/or elevated current densities. These techniques are of little interest from an economic point of view, due to the cost of forming the thick oxide film and due to the fact that the oxide films thus obtained do not

always exhibit good bonding characteristics with respect to the organic polymers generating the film.

The effort has thus been made to develop a process for the anodic treatment of aluminum surfaces in order to render them active with respect to a broad range of polymers, without the need to produce thick coatings of oxide.

The invention has for its object an improved process for bonding a film-generating polymer to an aluminum surface, the result being an improved polymer-coated aluminum product, characterized by increased bonding adhesion, particularly under environmental conditions that tend to attach unprotected aluminum substrates, as well as a device capable of continuously coating aluminum products with an organic material that generates films.

The invention will be better understood on reading the following description presented with reference to the attached drawings, in which:

Figure 1 shows a schematic diagram of a series of stages for implementation of the invented process;

Figure 2 is a simplified perspective view, partly sectioned, of a device per the invention corresponding to part of Fig. 1;

Figure 3 shows a section through a vertical pane passing along line 3-3 in Fig. 2, where certain elements have been partially sectioned;

Figure 4 is a simplified perspective view of another structure of that part of the device illustrated in Fig. 2;

Figure 5 presents a section through one of the elements in Fig. 4, produced in a general way along plane 5-5 in Fig. 4;

Figure 6 presents a simplified partial view of a lateral elevation illustrating the operation of the device according to Fig. 4;

Figure 7 presents a simplified partial view in perspective, illustrating another variant of the invention;

/3

Figure 8 is a graph showing that the thickness limit of the oxide (calculated in mm on the ordinate scale) is proportional to the current density ( $A = 0.54 \text{ A/dm}^2$ ;  $B = 1.07 \text{ A/dm}^2$ ;  $C = 1.61 \text{ A/dm}^2$ ) entered on the scale of the abscissa, which represents the surface charge in  $\text{A-mn/dm}^2$ , and that the oxide structure with activity relative to polymer is produced when the oxide film is dissolved;

Figures 9 and 10 show semilogarithmic curves of the current density ( $\text{A/dm}^2$ ) on the ordinate, relative to the temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) on the abscissa, during the production of oxide structures relative to polymers, when use is made respectively of anodizing solutions constituted by sulfuric acid and phosphoric acid;

Figure 11 is a graph of the relationship between the degree of corrosion (entered on the ordinate) and the percentage, entered on the abscissa) of the surface-defect rate of the treated aluminum surfaces.

In general terms, the invented process consists of the utilization of a suitable aluminum element, of submitting this element to an anodic electrolytic treatment in an aqueous anodizing electrolyte at a temperature previously determined to apply oxygen ions to the surface of the element, forming an oxide layer there with a predetermined thickness, of following the anodizing treatment with a current density previously determined to form this oxide layer over a time at least sufficient to obtain the determined thickness at the determined temperature and of dissolving this oxide layer in part during the anodic formation of the oxide in order to produce an oxide surface active with respect to polymers, and then of the application of a polymeric organic material that generates films on the surface treated.

To obtain optimal results, it is preferred that the anodic treatment be carried out over a time interval at least sufficient to produce an oxide layer having a limiting or maximal thickness determined by the selected current density and the temperature of the electrolyte, the thickness limit of the layer being dependent upon the ratio of the selected current density to the minimal current enabling the formation of the oxide layer. The thickness limit of the layer for a particular current density is obtained by equilibrium between the rate of formation and the dissolution rate of the oxide layer rendering the oxide surface active with respect to polymers. Thus, when the previously selected current

/4

density is greater than the minimal current density, the ratio of the thickness limits for the two current densities will be greater than 1.

The thickness limit of the layer for a particular current density varies with the electrolyte and the operating conditions and, in particular, with the temperature acting upon the rate of dissolution.

One advantage of the invented process for obtaining oxide layers active with respect to polymers is that the thick porous layers of oxide are of no use for producing the bond between a film-generating polymer and an aluminum surface, even though it is possible to utilize such thick layers of oxide. The layer of oxide active relative to polymers can have a very slight thickness of, for example, less than 6.35  $\mu\text{m}$  or even less than 2.54  $\mu\text{m}$ , or preferably of at most 0.76  $\mu\text{m}$ , permitting a very strong bond with the polymer applied. For very thin layers of oxide yielding good results, it is possible to utilize anodic treatments of very short duration, which constitutes the economic advantage of the process according to the invention.

The oxide remaining on the surface, which is active or receptive with respect to polymers, is characterized by the fact that it is a conductor of electricity.

The process according to the invention is particularly suitable for continuous operation and can be mechanized by

utilizing an apparatus permitting the continuous transport of a length of metallic aluminum within a treatment zone, a hydraulic circuit comprising a head for wetting generally arranged in the vicinity of the metal toward which it is aimed during the passage of the latter through the zone, a circuit comprising a device for the continuous feeding of the wetting head with electrolyte to be applied to the moving metal, a device for supplying electricity that comprises a device for producing an anodic electrical coupling with the length of metal and a connection with a cathode in contact with the electrolyte of the hydraulic circuit, in such a way that, in the presence of an electrical current sprayed continuously by the head onto the metal, an electrochemical circuit is completed by this current. The electrical coupling with the length of metal /5 can be constituted by a direct electrical contact or by contact via the intermediary of the electrolyte, that can be obtained, for example, by utilizing a bipolar arrangement of the electrodes.

In that case, where the aluminum element already presents a layer of oxide before the treatment, it is cleaned in situ to the point of being electrolytically bare and then submitted to treatment with a current density and temperature determined beforehand to produce an equilibrium between the rate of formation and the rate of dissolution and to obtain an oxide surface active relative to polymers.

The principal variables to be considered when applying the invented process to an aluminum element by utilizing an anodizing electrolyte are the density of the current, the temperature and duration. The electrolyte is chosen preferably among phosphoric acid, chromic acid, sulfuric acid, oxalic acid and mixtures of these acids, and alkaline metallic carbonates.

The polymers forming the desired coatings on the aluminum are those known as organic polymers that generate films. Some examples of such film-generating polymers are:

- 1) acrylic resins, such as the copolymers of esters of acrylic acid and methacrylic acid and, in particular, a copolymer of methyl acrylate and methyl methacrylate;
- 2) epoxide resins such as the glycidyl ether of bisphenol hardened by triethylenetetramine;
- 3) silicone resins;
- 4) halogenated hydrocarbons, such as polyvinylidene chloride, polychlorotetrafluoroethylene and the like;
- 5) polycarbonate resins such as bisphenol A polycarbonate;
- 6) polyimide resins;
- 7) hydrocarbon polymers such as polypropylene and polyethylene;
- 8) polyurethane resins.

For the implementation of an advantageous process according to the invention, the previously determined current density and



temperature of the anodizing electrolyte must be at least sufficient for obtaining in practical terms, after an anodic treatment of sufficient duration, an equilibrium between the rate of formation and the dissolution rate of the oxide film. When the latter is produced, an oxide film with a limiting or maximal thickness is obtained, after a given duration beyond which the thickness of the oxide film no longer increases. A tendency toward reduction of the thickness can be ascertained for durations of prolonged treatment after the formation of the film of thickness limit. The expression "practically in equilibrium" likewise corresponds to that case where reduction in the thickness limit of the film is observed as a result of a slight increase in the rate of dissolution relative to the rate of formation. It is expedient to note that the thickness limit of the film will vary with the particular aluminum alloy to be anodized, the other conditions being otherwise the same. /6

In a general way, the aluminum is cleaned prior to anodization with an alkaline cleaning agent, which generally includes an inhibitor that protects the surface of the aluminum from chemical attack by the alkaline environment. The presence of these inhibitors can retard the dissolution of the oxide surface formed, in which case it is important to carry out the anodization process by utilizing the previously determined current density and temperature for a period of time sufficient to obtain the film of

thickness limit, which assures the dissolution and later formation of that oxide surface active with respect to the polymers. If the cleaning solution does not contain any inhibitor, that will facilitate the dissolution and later formation of the oxide surface active with respect to polymers, when the aluminum element is treated according to the invention.

The importance of producing the oxide surface active with respect to polymers with an oxide film presenting the thickness limit will be apparent on reading Example 1 and the examination of Figure 8 that shows the relationship between the thickness limit of the oxide layer and the current density applied.

#### EXAMPLE 1

Tests were carried out with the use, as an electrolyte, of a solution containing 12% by volume of sulfuric acid at 22.2 °C on polished panels consisting of 1100 aluminum alloy, measuring 50 x 150 mm. Each panel is submitted to a preliminary treatment consisting of (1) cleaning by dipping it in a moderately alkaline commercial cleaning solution containing inhibitors; (2) rinsing it with water; (3) plunging it for 15 seconds into a solution /7 containing 50 % by volume of nitric acid and (4) rinsing it with water. The panel is then placed in the electrolyte, which is constituted by sulfuric acid. It is then removed while causing current to pass through electrical wires. It is then adjusted before treatment to the desired value. The bath is not agitated

during the anodic treatment. A voltmeter, Vari Tech model VT 1176A, is used to measure the electrical current. The thickness of the oxide film is measured on a polished section by the use of a microscope equipped with a lens having a magnification of 40 and a micrometric eyepiece with a magnification of 6.

Following the anodic treatment, the panel is submitted to the action of a jet of water at 25.5 °C, and a sample is cut from the central part in order to measure the thickness of the oxide. A coating is then applied by dipping the panel in a solution of tetrahydrofuran containing 60 g/l of the polymer vinylidene chloride. The coating is dried in air at between 22 and 25.5 °C. The adherence of the coating is determined by means of a bending test at 180 °C and a separation test with an adhesive tape after the panel has been exposed to a CASS environment for a continuous time interval of 17 hours. The grades are the following: very good, the coating does not separate from the surface in the bent zone; good, at most 25 % of the coating are separated from the surface in the zone of the bend; fair from 25 to 50 % of the coating are separated from the surface in the zone of the bend; poor more than 50 % of the coating are separated from the surface in the zones of the bend.

The CASS test is a standard test for the evaluation of treated aluminum surfaces to corrosion, corresponding to the accelerated test with acetic acid and in a saline mist used for the study of

copper according to ASTM 368-64 T.

The protocol utilized for evaluating the resistance to corrosion is similar to the ASTM protocol described in detail in the 1953 Committee Report (*Proc. Am. Soc. Test. Mat.* **53**, 265, 1953). The degree of corrosion is determined by calculating the percentage by weight of defective surface and reading the value on the conversion curve illustrated in Fig. 11.

To carry out the evaluation, the percentage of defective surface is determined by comparing the samples with standard tables illustrating the CASS values between 0 and 10. As seen in Fig. 11, it is evident, for example, that a CASS value of 7 corresponds /8 to a weight percentage of defective surface of 0.5, and that a value of 5 corresponds to a percentage by weight of 2.0. A CASS value of 7 is thus, with reference to the percentage of defective surface, 4 times greater than a CASS value of 5. Whenever there is a desire to evaluate the long-term resistance of the coating, the CASS values are determined after 17 hours, this 17-hour test constituting a very demanding evaluation.

Each of the aluminum panels is treated for time periods having various durations with an electrolyte consisting of sulfuric acid, the thickness of the oxide film being determined at intervals for current densities of 1.61, 1.07 and 0.54 A/dm<sup>2</sup>. The oxide layers are then coated with layers of vinylidene chloride polymer as indicated above. The results are summarized in the following Table

1:

TABLE 1, page 9

As shown in Table 1 and Figure 8 that corresponds to it, the samples (•, ▲, ■) present very good bonding characteristics relative to the coating with the vinylidene chloride polymer, although all the other samples exhibit poor bonding characteristics. When the thickness limit of the oxide film for a particular current density is reached, the bonding of the vinylidene chloride polymer is very good. For those values situated on the slopes of the curves in Fig. 8, it is seen that the oxide film is not active with respect to the polymer and that it only becomes active relative to the polymer when dissolution is produced for the thickness limit of the film. The very good CASS values determined according to the curve in Fig. 11, after a 17-hour period spent in the CASS environment, are at least about 8.

TABLE 1

/2

Experiment No.	Duration of treatment (minutes)	Coulombs (A.s)	Surface charge (A.min/dm <sup>2</sup> )	Thickness of the oxide layer (mm)	Adhesion of the vinylidene chloride coating after the 17-hour CASS test
<u>Nominal current density - 1.61 A/dm<sup>2</sup></u>					
1	6	540	9.69	0.00333	poor
2	10	960	17.22	0.00445	"
3	35	3150	56.51	0.01600	"
4	40	3860	69.21	0.0200	"
5	50	4710	84.50	0.0235	"
6	60	5370	96.34	0.0267	"
7	66	6000	107.64	0.0302	"
8	70	6630	118.95	0.0310	very good
9	80	6950	124.87	0.0315	"
10	90	8330	149.09	0.0311	"
11	108	9600	172.23	0.0307	"
<u>Nominal current density - 1.07 A/dm<sup>2</sup></u>					
12	30	3784	31.97	0.0089	poor
13	50	2904	59.10	0.0140	"
14	60	3524	63.19	0.0173	"
15	70	4108	75.03	0.0209	"
16	86	4717	87.71	0.0222	very good
17	100	5989	107.64	0.0222	"
18	120	6974	124.87	0.0217	"
<u>Nominal current density - 1.07 A/dm<sup>2</sup></u>					
19	30	844	15.07	0.0044	poor
20	50	1402	25.19	0.0072	"
21	63	1800	32.30	0.0984	"
22	90	2551	45.74	0.0098	very good
23	120	3460	61.57	0.0089	"

As Fig. 8 shows, the thickness limit of the film depends upon the current density utilized, the remaining conditions being otherwise the same. Therefore, by adjusting the value of the current to a particular value, it will be possible to produce a film with a definite thickness limit, whose surface is constituted by an oxide active with respect to the polymer. In this regard, the invention permits utilization of a relatively broad range of

conditions for obtaining very thin films active with respect to polymers, without the need for prolonged treatment durations. To illustrate the manner in which it is possible to adjust the final thickness limit of the films as a function of the current and of the temperature, tests were carried out on type 3003 aluminum alloy. The current densities for which it is possible to obtain oxide films active with respect to polymers are determined first of all by establishing the logarithmic ratio between the temperature of the electrolyte and the minimal current density at which a surface active relative to polymers and having a definite thickness is obtained, as illustrated by Figs. 9 and 10. Then, to determine the optimal or maximal permitted current density, the current density was then increased from the minimal value to that value corresponding to the desired thickness limit of the film active with respect to polymers. Tests are carried out on type 3003 aluminum alloy, polished in a solution containing 15 % by volume of sulfuric acid and 20 % by volume of phosphoric acid, over a relatively wide temperature range. The panels are cleaned by (1) rubbing the surface with a cotton pad saturated in a suspension of magnesium oxide and water and (2) rinsing in water and rubbing the surface with a cotton fabric suitable for producing a complete elimination of the magnesium oxide from the surface of the aluminum. The minimal current density for the production of a film active with respect to polymers and having a thickness limit on a

cleaned aluminum surface is determined by increasing the current density to that value at which a film is obtained, which is active relative to polymers and presents a very good adherence of the vinylidene chloride polymer after 17 hours of exposure in the CASS environment, the polymer being applied as described in Example 1. Thus, in Figs. 9 and 10, a surface active with respect to polymers cannot be obtained below lines **A** and **I**, which correspond to minimal current densities. The results obtained are summarized in Tables 2 and 3, which follow:



TABLE 2

/11

Aluminum 3003 alloy and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 15 % by volume

No.	Temperature (°C)	Current density* (A/dm <sup>2</sup> )	Treatment duration (minutes)	Surface charge (A.min/dm <sup>2</sup> )	Color of oxide film	Adhesion of the vinylidene chloride coating after the 17- hour CASS test
A. Test for minimal current density						
24	25.56 ± 0.56	0.048	15.0	0.73	clear	very good
25	25.56 ± 0.56	0.043	15.0	0.65	clear	very good
26	25.56 ± 0.56	0.038	15.0	0.57	clear	very good
27	25.56 ± 0.56	0.032	20.0	0.65	clear	very good
28	25.56 ± 0.56	0.030	20.0	0.60	clear	poor
29	25.56 ± 0.56	0.028	20.0	0.43	clear	poor
30	41.4 ± 0.56	0.41	5.0	2.05	clear	very good
31	41.4 ± 0.56	0.24	7.0	1.66	clear	very good
32	41.4 ± 0.56	0.16	10.0	1.61	clear	very good
33	41.4 ± 0.56	0.13	10.0	1.29	clear	very good
34	41.4 ± 0.56	0.11	12.0	1.29	clear	very good
35	41.4 ± 0.56	0.086	15.0	1.29	clear	poor
36	54.44 ± 0.56	0.43	5.0	2.15	clear	very good
37	54.44 ± 0.56	0.38	6.0	2.36	clear	very good
38	54.44 ± 0.56	0.34	8.0	2.76	clear	very good
39	54.44 ± 0.56	0.33	8.0	2.67	clear	very good
40	54.44 ± 0.56	0.32	7.0	2.26	clear	poor
41	54.44 ± 0.56	0.30	8.0	2.41	clear	poor

TABLE 2 (continuation)

/12

No.	Temperature (°C)	Current density* (A/dm <sup>2</sup> )	Treatment duration (minutes)	Surface charge (A.min/dm <sup>2</sup> )	Color of oxide film	Adhesion of the vinylidene chloride coating after the 17- hour CASS test
B. Maximal current density						
42	25.56 ± 0.56	1.18	8.0	9.47	clear	very good
43	41.4 ± 0.56	4.19	2.0	8.40	clear	very good
44	54.44 ± 0.56	12.7	1.0	12.70	clear	very good
C. Current density preferred for thin films						
45	25.56 ± 0.56	0.17	15.0	2.58	iridescent	very good
46	25.56 ± 0.56	0.12	11.0	1.30	iridescent	very good
47	25.56 ± 0.56	0.11	6.0	0.65	slightly iridescent	very good
48	25.56 ± 0.56	0.097	10.0	0.97	clear	very good
49	25.56 ± 0.56	0.091	10.0	0.91	clear	very good
50	25.56 ± 0.56	0.048	20.0	0.108	clear	very good
51	25.56 ± 0.56	0.045	8.0	0.37	clear	poor
52	41.4 ± 0.56	0.75	2.5	1.88	iridescent	very good
53	41.4 ± 0.56	0.54	3.5	1.88	iridescent	very good
54	41.4 ± 0.56	0.38	1.8	1.88	slightly iridescent	very good
55	41.4 ± 0.56	0.24	5.0	1.18	clear	very good
56	41.4 ± 0.56	0.20	3.0	0.61	clear	very good
57	54.44 ± 0.56	0.39	0.8	2.54	iridescent	poor
58	54.44 ± 0.56	0.113	1.8	2.05	slightly iridescent	very good
59	54.44 ± 0.56	0.108	1.82	1.82	clear	very good

\* Constant current density

TABLE 3

/13

Aluminum 3003 alloy and phosphoric acid at 20 % by volume

No.	Temperature (°C)	Current density* (A/dm <sup>2</sup> )	Treatment duration (minutes)	Surface charge (A.min/dm <sup>2</sup> )	Color of oxide film	Adhesion of the vinylidene chloride coating after the 17- hour CASS test
A. Test for minimal current density						
60	27.78 ± 0.56	0.26	10.0	2.58	clear	very good
61	27.78 ± 0.56	0.24	10.0	2.37	clear	good
62	27.78 ± 0.56	0.23	10.0	2.26	clear	poor
63	27.78 ± 0.56	0.22	10.0	2.15	clear	poor
64	36.11 ± 0.56	0.58	4.0	2.33	clear	very good
65	36.11 ± 0.56	0.56	4.0	2.24	clear	good
66	36.11 ± 0.56	0.54	4.0	2.15	clear	fair
67	36.11 ± 0.56	0.52	4.0	2.10	clear	poor
68	36.11 ± 0.56	0.50	5.0	2.48	clear	poor
69	36.11 ± 0.56	0.47	5.0	2.37	clear	poor
70	52.78 ± 0.56	3.01	0.8	2.41	clear	very good
71	52.78 ± 0.56	2.91	0.8	2.33	clear	very good
72	52.78 ± 0.56	2.80	0.8	2.34	clear	very good
73	52.78 ± 0.56	2.69	1.5	4.04	clear	poor
74	52.78 ± 0.56	2.58	0.8	2.07	clear	poor
75	52.78 ± 0.56	2.37	0.9	2.13	clear	poor
B. Maximal current density						
76	27.78 ± 0.56	8.83	1.5	13.2	clear	very good
77	36.11 ± 0.56	19.9	1.0	19.9	clear	very good
78	52.78 ± 0.56	99.0	0.75	74.3	clear	very good

TABLE 3 (continuation)

/14

No.	Temperature (°C)	Current density* (A/dm <sup>2</sup> )	Treatment duration (minutes)	Surface charge (A.min/dm <sup>2</sup> )	Color of oxide film	Adhesion of the vinylidene chloride coating after the 17- hour CASS test
C. Current density preferred for thin films						
79	27.78 ± 0.56	0.59	4.0	2.37	iridescent	very good
80	27.78 ± 0.56	0.53	4.5	2.37	iridescent	very good
81	27.78 ± 0.56	0.404	5.0	2.02	slightly iridescent	very good
82	27.78 ± 0.56	0.98	5.0	1.99	clear	very good
83	27.78 ± 0.56	3.77	5.0	1.88	clear	very good
84	36.11 ± 0.56	1.51	2.0	3.01	iridescent	very good
85	36.11 ± 0.56	1.21	2.0	2.41	iridescent	very good
86	36.11 ± 0.56	0.92	3.0	2.76	slightly iridescent	very good
87	36.11 ± 0.56	0.87	3.0	2.62	clear	very good
88	36.11 ± 0.56	0.48	5.0	2.42	clear	very good
89	52.78 ± 0.56	0.62	0.3	1.87	iridescent	very good
90	52.78 ± 0.56	0.56	0.4	2.23	slightly iridescent	very good
91	52.78 ± 0.56	0.49	0.4	0.198	slightly iridescent	very good
92	52.78 ± 0.56	0.47	0.4	0.189	clear	very good

\* Constant current density

As evident from Figs. 9 (sulfuric acid) and 10 (phosphoric acid), the current density permitting the obtainment of an oxide film at the thickness limit with a surface active relative to polymers varies with the temperature in such a way that the more the temperature is increased, the greater will be the current density needed to obtain a film of thickness limit with a surface active with respect to polymers. For 3003 aluminum alloy, the minimum corresponds to line **AB** in Fig. 9 (sulfuric acid), whereas the maximal desirable value corresponds to line **DC**, the selected values temperature for line **DC** being approximately equal to 37

/15

times the minimal values of line **AB**. The preferred range is delimited by the surface **ABHG**, the values on line **GH** for a given temperature being equal to approximately 7 times the minimal values of line **AB**. A current density preferred for obtaining oxide films on the 3003 aluminum alloy active with respect to polymers, which are very thin and clear, corresponds to zone **ABFE**, the values of line **EF** for a selected temperature being equal to approximately 3.5 times the minimal current densities of line **AB**. It is expedient to note that the preferred current density in Fig. 9 is equal to merely a tenth of the current density of that current density normally utilized for producing classic anodization at 20 °C and that the maximal current density is approximately 1/3.

In the case of Fig. 10, where the electrolyte is phosphoric acid, similar results are obtained, but with a different range of current densities. The minimal current densities correspond to line **IJ** and the preferred maximal values to line **LK**, the values for a selected temperature on line **LK** being equal to approximately 37 times those corresponding to the minimal values of line **IJ**. The preferred range corresponds to the zone **IJPO**, the values of line **OP** for a chosen temperature being equal to approximately 7 times the minimal values of line **IJ**. Those current values preferred for obtaining films on 3003 aluminum alloy active with respect to polymers, which are very thin and clear, correspond to zone **IJNM**,

the values of line **MN** for a chosen temperature being equal to approximately 1.7 times the minimal values of line **IJ**. The preferred concentration of phosphoric acid can be in the range of from 10 to 30 % by volume.

The minimal current can vary according to the particular /16 aluminum alloy. Nevertheless, in the case of the minimal current density, the utilizable current density can in general terms be as much as 37 times the minimal value, and the preferred current can range up to 7 times the minimal value.

On advantage of the utilization of thin and clear films with activity relative to polymers is that a reflective character can be obtained by the application of transparent, film-generating polymers to the surface, while obtaining very good adhesion.

#### Mechanism of the formation of the oxide layer active with respect to polymers

In order to understand the mechanism for the formation of the layer active with respect to polymers, it is expedient to define the terms "thickness limit or maximal thickness of the film", "rate of oxide formation" and "rate of oxide dissolution".

The thickness limit of the film is the maximal thickness the oxide can obtain on the aluminum for a particular current density during anodization. Under all the conditions of anodization, the films can reach a maximal thickness limit at a certain moment, at

which point the thickness begins to diminish. According to certain observers, this reduction of film thickness is due to an increase in the resistance of the oxide films, which are becoming thicker, and to the formation of heat at the electrolyte-oxide interface, which accelerates the dissolution of the oxide film to the point where the dissolution rate is greater than the rate of oxide formation.

The rate of oxide formation is the rate at which the oxide layer is formed electrochemically at the aluminum-oxide interface. For a current efficiency of 100 %, it is possible to calculate the formation rate of the aluminum oxide by applying Faraday's law to the electrolysis, which states that 96,500 coulombs (ampere-seconds) are necessary for the formation of an equivalent weight of oxide via the electrochemical phenomenon.

The rate of oxide dissolution is the dissolution rate of the oxide film at the oxide-electrolyte interface. This parameter is determined experimentally, because it depends upon diverse variants.

It is possible to produce thin films at the thickness limit by modifying the conditions of operation as follows:

Variable	<u>Effect upon film thickness</u>
Temperature increase	reduction
Increase in electrolyte concentration	reduction
Increase in the dissolving effect of the electrolyte	reduction
Increase in current density	increase
Current interruption	reduction
Increase in the agitation of the solution	reduction

As for the production films that are active with respect to polymers, it is apparent that the dissolution of the oxide produced during formation of the limiting film breaks down the oxide networks that are a potential for anodic polarization, with the result that a crystalline lattice exhibiting defects with charged centers is formed. The oxide structure obtained presents an affinity for polymers and is electrically conductive.

The electrical conductivity of the oxide film active with respect to polymers, in particular thin films with a thickness less than or equal to approximately 0.76  $\mu\text{m}$ , is determined by placing a polished copper bar with a diameter of 2.54 cm and weight of 347 g on the surface and applying a potential of 20 V across the film of anodic oxide. Those films that are active with respect to polymers yield a drop in potential of only from 40 to 200 mV per 650 mA. In the case of films that are practically nonconductive, a current of



less than 10 mA is observed, when a 20 V potential is applied.

The rate of oxide dissolution determined experimentally will depend upon the nature and the concentration of the electrolyte, the temperature of the solution and the possible agitation. Thus, even though the dissolution rate can vary with the composition of the electrolyte, as indicated above, this parameter can be determined experimentally for each composition, as a function of the aluminum alloy to be anodized.

As indicated above, it is preferred during implementation of the invented process for anodization to produce a film at the thickness limit, because the thickness limit of the film is in practice not modified by the presence of inhibitors in the anodizing solution.

/18

Because the surface active with respect to polymers is obtained for the film at the thickness limit by producing in practice an equilibrium between the rate of oxide formation and the rate of oxide dissolution, it is desirable for the rate of dissolution during the treatment of the surface to be not more than the rate of formation at that point where the oxide layer initially formed on the surface would be totally eliminated. This could be produced in a system continuously, if the temperature and/or the agitation of the solution relative to the surface to be treated prevent the formation of the oxide by excessive erosion. Therefore, the relative rate of flow between the solution and the

aluminum element must be as close as possible to zero, although this is not indispensable if the erosion of the oxide surface is avoided.

The following additional examples illustrate various execution variants of the invention.

#### Example 2

Sulfuric acid constitutes a classic example of an acid anodizing electrolyte, utilized at concentrations of from 5 to 30 % by volume, for example, from 10 to 25 % by volume, with current densities of from 1.07 to 2.69 A/dm<sup>2</sup> at relatively low temperatures of from 15.5 to 26.5 °C. These conditions make it possible, in current practice, to obtain a dense and pure oxide. Nevertheless, this oxide is not active with respect to polymers, even though it does permit a certain mechanical union.

For the production of a surface active with respect to polymers by utilizing sulfuric acid, a panel consisting of polished aluminum (alloy 3003), measuring 15 x 150 mm and having a thickness of 1,600 mm, is cleaned beforehand by (1) steam degreasing in trichloroethylene, (2) dipping in an alkaline cleaning solution (inhibited alkaline cleaning agent containing basic alkaline salts, surface-active agents and emulsifying agents for 90 seconds at 79.5 °C, (3) rinsing in water for 60 seconds at 49 °C, (4) immersing it for 15 seconds in an acid solution containing 50 % by volume of nitric acid, and (5) rinsing in water at for 30 seconds at

approximately 25.5 °C. The cleaned panel is then immersed in a solution containing 15 % by volume of sulfuric acid at 54.5 °C and submitted to anodization with a current density of 1.13 A/dm<sup>2</sup> for 1.8 minutes with a continuous voltage of 2.4 V. Finally, the /19 panel is withdrawn, rinsed with water at 24.5 °C and dried with a current of air at 25.5 °C. As Fig. 9 shows, the current density is situated within the preferred range.

The above treatment yields a surface that is active with respect to polymers, which is likewise clearly conductive of electricity.

Following the treatment, the panel provided with the layer active with respect to polymers, is dipped in a solution of vinylidene chloride and tetrahydrofuran containing 60 g/l of vinylidene chloride for approximately 3 seconds in order to obtain a coating layer with a thickness of 5.08 µm, which is dried in air at 25.5 °C. The coated zone, in the absence of baking, presents very good adhesion when the panel is bent back on itself by 180° and when it is submitted to the separation test by pulling on the bent edge with an adhesive or "Scotch" tape applied to the surface of the coating. To demonstrate that the adhesion is superior to simple mechanical adhesion, the panel is submitted to the CASS test for 17 hours, the bending and separation tests being then carried out on other portions of the panel. The panel presented very good adhesion after the CASS test, the CASS value being less than

approximately 8.

Tests have shown that the behavior of the electrolytes is affected by diverse parameters. For example, the electrolytes behave differently at various temperatures and current densities. For example, sulfuric acid makes it possible to obtain very good adhesion after the CASS test, when the layer active with respect to polymers is produced at 75.5 °C for a treatment duration of 7.5 minutes with a current density of from 6.45 A/dm<sup>2</sup> to 48.4 A-min/dm<sup>2</sup>. Nevertheless, when the aluminum panel is treated at 49 °C for the same duration (7.5 minutes) with a current density of 6.45 A/dm<sup>2</sup> (48.4 A-min/dm<sup>2</sup>), the adhesion of the vinylidene chloride coating is poor after the CASS test, even though adhesion appears to be good before the test. By reducing the temperature to 49 °C, the treatment duration is insufficient to obtain the film at the thickness limit and the surface active with respect to polymers. However, the treatment duration of 7.5 minutes is adequate at a temperature of 75.5 °C.

Phosphoric acid yields good results over a relatively extended range of temperatures, for example at from 16 to 43 °C and more, and in a concentration range of from 5 to 20 % by volume. A /20 solution of phosphoric acid containing 15 % by volume yields excellent results when a 3003 alloy panel is coated (cleaning as in Example 1) with vinylidene chloride before and after the CASS test for 17 hours.

An electrolyte solution containing 3.8 % by weight of sodium carbonate yields very good results with vinylidene chloride, for  $1.93 \text{ A/dm}^2$  ( $48.4 \text{ A-min/dm}^2$ ) at a temperature of  $40^\circ \text{C}$  (duration of treatment 25 minutes). However, poor results are obtained at  $27^\circ \text{C}$  and  $1.07 \text{ A/dm}^2$  for a treatment duration of 45 minutes ( $48.4 \text{ A-min/dm}^2$ ), both before and after the CASS test, due to the fact that the treatment duration is insufficient for the formation of the film at the thickness limit and active with respect to the polymer.

In the case of an electrolyte solution containing 10 % by weight of oxalic acid, very good vinylidene chloride adhesion is obtained at temperatures of from  $54.5$  to  $60.5^\circ \text{C}$  and a current density of approximately from  $2.90$  to  $3.66 \text{ A/dm}^2$  ( $48 \text{ A-min/dm}^2$ ), whereas poor adhesion results at  $5.4 \text{ A/dm}^2$  ( $48.4 \text{ A-min/dm}^2$ ) at  $25^\circ \text{C}$  and with  $3.76 \text{ A/dm}^2$  ( $48.4 \text{ A-min/dm}^2$ ) at  $46^\circ \text{C}$ .

In a similar manner, very good results are obtained with chromic acid (for example, at 5 % by weight) at temperatures of from  $65.5$  and  $76.5^\circ \text{C}$  for current densities of from  $4.09$  to  $7.53 \text{ A/dm}^2$  ( $48.4 \text{ A-min/dm}^2$ ) before and after the CASS test for 17 hours with vinylidene chloride, bad results being obtained at  $0.43 \text{ A/dm}^2$  ( $48.4 \text{ A-min/dm}^2$ ) and  $26.5^\circ \text{C}$ .

The poor results above are obtained due to the fact that the duration of anodization is insufficient to achieve the thickness limit of the film and the corresponding surface active with respect to polymers.

Because short treatment intervals and thin films are particularly suitable for a continuous industrial process, an electrolyte containing phosphoric acid is preferred.

### Example 3

As indicated above, when the dissolution rate of aluminum oxide is higher than the rate of formation, it is not possible to obtain an oxide surface active with respect to polymers. This /21 is illustrated by the following experiment.

A panel consisting of polished 3003 aluminum alloy, measuring 50 x 150 mm is cleaned as described in Example 2. It is then treated by anodization for 0.8 minutes, at 53 °C and 2.58 A/dm<sup>2</sup>, in an electrolyte constituted by a solution containing 20 % by volume of phosphoric acid. A coating of vinylidene chloride is then applied as in Example 2, the properties of the panel being determined before and after the 17-hour CASS test. Due to the rather high rate of dissolution, no surface active with respect to polymers is obtained, with the result that the applied coating of vinylidene chloride exhibits a poor bond both before and after the CASS test. On the other hand, very good adhesion after the 17-hour CASS test is obtained at 3.01 A/dm<sup>2</sup> for 0.8 minutes.

In a similar manner, two samples of the same alloy were studied at 27.5 °C by anodizing one of them in 20 % phosphoric acid for 10 minutes at 0.21 A/dm<sup>2</sup> and the other at 0.26 A/dm<sup>2</sup>. The second sample presents a surface active with respect to polymers

and exhibits very good adhesion to vinylidene chloride after the CASS test for 17 hours. That sample corresponding to the weaker current density exhibits an excessive rate of dissolution and does not permit an adherent coating to be obtained.

Those values in Table 2 and 3 illustrate treatment by an electrolytic system, constituted for example by phosphoric acid or sulfuric acid, by regulation of the current density and the temperature in such a manner avoiding an excessive dissolution rate and achieving the thickness limit of the film at which an equilibrium between the rate of formation and rate of dissolution is obtained to form a surface active relative to polymers.

#### Example 4

This example shows how an aluminum element anodized in the classic fashion can be transformed into a surface active with respect to polymers.

To transform the surface of an element oxidized in the classic manner into a surface active with respect to polymers, a panel consisting of polished 5557 aluminum alloy, measuring 100 x 150 mm, is cleaned as described into Example 2 and anodized by the classic method for 15 minutes in an electrolyte constituted by sulfuric acid with a concentration of 15 % by volume, using a current density of 1.72 A/dm<sup>2</sup> at 24.5 °C. This treatment forms a layer of hard and dense oxide having a significantly reflective character. After the panel has been rinsed with water and dried in a current

of air at 25.5 °C, it is cut into two samples, each measuring 50 x 150 mm. One of the samples with the hard and dense oxide layer is provided with a coating of vinylidene chloride, proceeding as in Example 2, the result being a nonadherent coating that is easily separated.

The other sample carrying the hard oxide layer is treated by anodization for 2 minutes in a solution containing 15 % by volume of phosphoric acid, at 2.15 A/dm<sup>2</sup> and 43 °C, which modifies the oxide by partial dissolution, while forming a surface that is active with respect to polymers. After the panel has been rinsed in water and dried in air at 25.5 °C, a coating of vinylidene chloride is applied to it as in Example 2. The polymer coating exhibits excellent adhesion both before and after the 17-hour CASS test.

#### Example 5

The purpose of this example is to show the wide spectrum of polymeric materials that can be made per the invention to stick to the aluminum. A panel consisting of 3003 aluminum alloy, measuring 50 x 150 mm, is cleaned as in Example 2 and submitted to an anodic treatment for 5 minutes in a solution containing 15 % by volume of phosphoric acid at 43 °C, with a current density of 1.93 A/dm<sup>2</sup>, in order to form a layer of oxide at the thickness limit, whose surface is active with respect to polymers. The compounds studied and the results obtained are presented in Tables 4 and 5 below.



TABLE 4 /23

Test No.	Polymer	Solvent	Concentration of polymer (% by weight)	Method of application	Drying conditions
1A	Polyvinylidene chloride	Tetrahydrofuran	6	Dipping	Baking, 5 min at 180 °C
2A	Polyvinylidene chloride	Tetrahydrofuran	6	Dipping	Air drying at 25.6 °C
3A	Polyvinylidene chloride	Aqueous dispersion	20	Dipping	Baking at 180 °C
4A	Polyvinylidene chloride	Dimethylformamide	6.7	Dipping	Air drying at 25.6 °C Baking, 1 h at 150 °C
5A	Epoxide resin	MIBC/xylene/toluene (a)	27	Dipping	Baking 1.5 h at 100 °C
6A	Silicone resin	Toluene/isopropylamine/	12.5	Dipping	Air drying at 25.6 °C
7A	Acrylic resin	Toluene	20	Dipping	Baking in air at 65 °C
8A	Acrylic resin	Toluene	20	Dipping	Air drying at 25.6 °C
9A	Polyurethane	Tetrahydrofuran	10	Dipping	Baking, 1 h at 65 °C
10a	Polyurethane	Tetrahydrofuran	10	Dipping	Air drying at 25.6 °C
11A	Polyurethane	Cellulose acetate/toluene	18.6	Dipping	Baking, 1 h at 100 °C
12A	Polycarbonate	Methylene chloride	10	Dipping	Baking, 1 h at 65 °C
13A	Polycarbonate	Methylene chloride	11	Dipping	Air drying at 25.6 °C
14A	Tetrafluoroethylene	Aqueous dispersion	10	Dipping	Baking, 15 min at 482 °C
15A	Polyimide	Dimethylformamide	20	Dipping	Baking 30 min at 149 °C, then 2 min at 315.5 °C

(a) MIBC = methylisobutyl acetone

TABLE 5

/24

Test No.	Polymer thickness (mm)	Comparative characteristics of surface bonding to surfaces prepared per the invention (b)	
		Adhesion before CASS test	Adhesion after CASS test (56 hours)
1A	0.00381	very good	very good
2A	0.00381	very good	very good
3A	0.01524	very good	very good
4A	0.01524	very good	very good
5A	0.00254	very good	very good
6A	0.00254	very good	very good
7A	< 0.00254	very good	very good
8A	< 0.00254	very good	very good
9A	< 0.00254	very good	very good
10A	< 0.00254	very good	very good
11A	< 0.00254	very good	very good
12A	< 0.00254	very good	very good
13A	< 0.00254	very good	very good
14A	< 0.00254	very good	very good
15A	< 0.00254	very good	very good

- (b) Panel consisting of 3003 aluminum alloy measuring 50 x 150 mm, cleaned as indicated in Example 1 and having received an anodic treatment for 5 minutes with an electrolyte constituted by a solution containing 15 % by volume of phosphoric acid at 43 °C, with a current density of 1.93 A/dm<sup>2</sup>.

The results in Tables 4 and 5 show the general suitability of surfaces active with respect to polymers, produced according to the invention, for the formation of an excellent adherence with a broad range of polymers, even after the CASS with a duration of 56 hours. It is expedient to note that even tetrafluoroethylene, which is the most difficult polymer to bond to a substrate, exhibits excellent adhesion to the surface active with respect to polymers.

#### Example 6

The purpose of this example is to show that the invention to a broad range of aluminum alloy products.

Polished panels corresponding to the wide range of alloys listed in Table 6 are cleaned as in Example 2 and then submitted to an anodic treatment for 5 minutes in a solution containing 15 % by volume of phosphoric acid at 43 °C, with 2.15 A/dm<sup>2</sup>C. Then, a coating of vinylidene chloride is applied as described in Example 2, the panels being examined after 17 hours of exposure to the CASS environment. It is confirmed that all the alloys studied display very good adhesion.

TABLE 6, page 26

#### Example 7

Tests have shown that the surface active with respect to polymers is stable with regard to heat at relatively high temperatures, without losing practically any of its

characteristics. A panel consisting of 3003 alloy, measuring 100 x 150 mm, is submitted to a preliminary treatment as in Example 2, a surface active with respect to polymers then being produced there by anodic treatment for 5 minutes in a solution of 15 % by volume of phosphoric acid at 43 °C, with 1.72 A/dm<sup>2</sup>. After the panel has been rinsed in water and dried in an air current at 25.5 °C, the electrical conductivity of the surface active with respect to polymers is studied by placing the end of a polished copper bar, with a diameter of 2.5 cm and a weight of 347 g, on the surface and applying a potential of 20 V through the surface layer active with respect to polymers. A voltage drop of 70 mV at 650 mA is measured, which indicates that the surface active with respect to polymers is clearly conductive of electricity.

TABLE 6  
Characteristics of the bonding of aluminum and  
aluminum alloys (a) after treatment

/26

Element	Sample size (mm)	Adhesion of the vinylidene chloride (b) coating after 17 hours of CASS exposure
Commercially pure	25.4 x 152	very good
Alloy 1100	50.8 x 152	very good
Alloy 2014	76.2 x 102	very good
Alloy 2025	50.8 x 152	very good
Alloy 3003	50.8 x 152	very good
Alloy 3003	50.8 x 152	very good
Alloy 5005	50.8 x 152	very good
Alloy 5255	76.2 x 102	very good
Alloy 5456	76.2 x 102	very good
Alloy 5557	50.8 x 152	very good
Alloy 5657	76.2 x 102	very good
Alloy 6061	50.8 x 152	very good
Alloy 6063	50.8 x 152	very good
Alloy 7075	50.8 x 152	very good

(a) The panels are cleaned and dipped in acid as indicated in Example 2 before being submitted to an anodic treatment for 5 minutes in a solution containing 15 % by volume of phosphoric acid at 43 °C, with a current density of 2.15 A/dm<sup>2</sup>.

(b) The panels are coated as indicated in Example 2.

The panel is then heated in air to 538 °C for 2 hours.

/27

After cooling, it is determined that the electrical conductivity has not been modified. The panel is then coated with vinylidene chloride, as in Example 2. Adhesion to the aluminum substrate is found to be excellent after the 17-hour CASS test.

A solution and a cleaning procedure will now be described, which are particularly suitable for producing a surface deposit by electrolytic anodization that permits obtaining the structure active with respect to polymers.

The panel, which may or may not have been degreased using steam, is dipped in a solution containing the following ingredients:

Chemical compound	Total percentage by weight of the salt	Concentration of the solution (g/l)
Trisodium phosphate	19.8	60
Potassium carbonate	13.6	41
Potassium chromate	66.6	20

The panel is dipped in the above solution for a period of from 1 to 3 minutes at a temperature between 76.5 and 79.5 °C. The panel is then rinsed for 60 seconds at 49 °C and submitted to anodic treatment, for example, in a solution containing 20 % by volume of phosphoric acid. The preferred current density is just below that producing an iridescent oxide film with a surface charge of approximately 2.15 A-min/dm<sup>2</sup>. The electrolyte is maintained at 43 °C, and the duration of treatment is approximately from 15 to 30 seconds. Following the anodization treatment, the panel is removed, rinsed with water at approximately 25.5 °C and dried with an air current at 25.5 °C before application of the polymer coating.

Another procedure for cleaning aluminum panels consists of utilizing a suspension of magnesium oxide. An illustrative example of the process for producing a coating of polytetrafluoroethylene (Teflon) is described in the following example.

#### Example 8

A panel consisting of 1100 aluminum alloy, measuring 50 x 150 mm and with a thickness of 1.65 mm, is cleaned by (1) rubbing the surface with a cotton pad saturated with the magnesium oxide suspension and water and (2) rinsing the surface with water and rubbing it with a cotton cloth suitable for completely eliminating the magnesium oxide from the surface of the aluminum. After /28 cleaning, the panel is treated by anodization for 10 minutes at approximately  $0.21 \text{ A/dm}^2$  in a solution containing approximately 12 % by volume of sulfuric acid ( $2.15 \text{ A-min/dm}^2$ ), the temperature of the electrolyte being maintained at approximately  $43^\circ \text{C}$ . This treatment is calculated to produce a film active with respect to polymers with a thickness of approximately  $0.51 \mu\text{m}$ . Following the anodic treatment, the panel is withdrawn, washed in water and dried in a current of air at  $25.5^\circ \text{C}$ . The coating of polytetrafluoroethylene is applied to the surface by (1) dipping the treated panel in an aqueous dispersion containing 45 % of tetrafluoroethylene for approximately 15 seconds and then removing it slowly to produce a thin, wet film, (2) drying the film in air at  $85^\circ \text{C}$ , (3) baking the dry film at  $190.5^\circ \text{C}$  for 3 minutes to

volatilize the wetting agents present and then (4) melting the film by baking it at 388 °C for 3 minutes in order to obtain a strongly attached Teflon coating.

The adhesion of the coating is determined by cutting a series of crossed grooves on the coated surface, crossing at 1.2 mm intervals and passing through the thickness of the coating, then by attempting to lift the cut surface following the application of "Scotch" tape. The coating does not separate, which demonstrates that it is strongly bonded to the aluminum surface by the oxide surface active with respect to polymers.

It is possible to cite as examples of compositions for the aqueous acid bath containing electrolyte:

(A) a solution containing from 5 to 30 % by volume of phosphoric acid, for example, from 10 to 25 % by volume;

(B) a solution containing from 5 to 30 % by volume of sulfuric acid, for example, from 10 to 25 % by volume;

(C) a solution of oxalic acid having a concentration comprised between 1 % by weight and saturation; and

(D) a solution of chromic acid having a concentration of from 1 to 25 % by weight.

In the case of those electrolytes indicated above, in general, the higher the temperature, the greater will be the current required to produce the formation of the oxide active with regard to polymers. In all cases, for a particular alloy, the time



interval employed for each particular electrolyte, composition, etc., must be sufficient to achieve the parallel dissolution of the anodic oxide.

/29

The invention is applied in particular to a continuous treatment in which the solution and the element to be treated are moved relative to one another by utilizing a device that produces in situ (1) the removal of the natural oxide layer from the aluminum element thus forming an aluminum surface in the true sense of the term and (2) the formation of an oxide layer active with respect to polymers. The continuous process presents the advantage of obtaining a controlled equilibrium that is maintained by selecting that current density corresponding to a film active with respect to polymers for a minimal duration.

Figure 1 illustrates one mode for the implementation of a process and of the device according to the invention for the continuous treatment of a large series of bars, strips or sheets of aluminum 10 moving from left to right. The steps of cleaning and oxidation indicated above take place at a single station 11, after which the oxidized aluminum is washed with water at 12 and dried in air at 13 before application of the polymer at 14 and the completion of the heating step in the oven (if required) at 15. In general, the treatment of the aluminum carried out at 12 utilizes a system for the continuous circulation of the electrolyte, comprising an element for generating flow or spraying-head

electrode 16 placed above the aluminum and overlaying the electrolyte, a collector 17 that recovers the electrolyte following contact with the aluminum and a circuit 18 indicated with a broken line, comprising a pump 19 that corresponds to a recirculation system. By preference, the electrode 16 is a cathode, and the aluminum 10 is an anode, as indicated by the polarization markings of the electrode 16 and of the brush 20 that comes into contact with the aluminum. The aluminum element can be fixed, and the electrolyte can be aimed at it with a relatively high rate of flow.

The treatment device 11 is represented in greater detail in Figs. 2 and 3, which show a bar of aluminum 10 advancing continuously from right to left. During its passage through the device 11, the aluminum 10 is guided by spaced roller-supports 21-22 that can be rotated continuously by device 23. The rollers 21-22 are installed on roller mountings (in a manner not shown) and are preferably of a size permitting a constant partial immersion in the electrolyte when there is a normal electrolyte level in the collector 17. The collector 17 can be a rectangular pan 17 /30 comprising a central drain 24 with an orifice 25 that makes it possible to maintain an appropriate level of electrolyte 26 in the collector 17. A filter 27 purifies the electrolyte before it returns to a reservoir 28, from which the pump 19 recycles the purified electrolyte.

Figure 3 shows the spraying electrode 16 in the form of an essentially closed rectangular box with a width  $W$  greater than the effective width  $W'$  of the aluminum 10 to be treated, the length  $L$  of the spraying electrode 16 being arranged in practical terms along the path of the aluminum 10 and in a central position between the rollers 21 and 22. The bottom 29 of the head 16 is pierced with small identical holes or orifices whose open surface 29 are preferably chosen so that the rate of flow and pressure of the electrolyte provided by the pump 19 will produce a continuous flow (rather than droplets) of electrolyte, forming a bridge in the relatively reduced space separating it from the upper surface of the aluminum 10, and so that these currents will continuously strike the entirety of the exposed upper surface of the aluminum 10 by covering it. The head 16 can comprise a vertical feed channel 30, vertically adjustable (for example, by means of a rack and pinion device 31), which forms part of the feed circuit 18 to which is connected via the flexible tube 32. A flexible wiping device 33, fixed to the outlet end of the head 16, wipes the greater part of the electrolyte away from the aluminum 10 before passing beneath the recover zone of the collector 17. To maintain the electrolyte at the desired temperature, when it is applied to the aluminum 10, the reservoir 28 comprises a heating device 34, fed with electrical power by the device 35, which includes a regulator 36 that responds

to instantaneous output signals from the detector or heat sensor 37 (which is constituted by a thermocouple, a thermistor in the form of a bead or the like, arranged in the irrigating portion of the head 16). The rectangular prismatic element 38, drawn with a broken line above the reservoir 17 and the spraying electrode 16, constitutes an element avoiding projections and forming an aspiration hood with the evacuation device 39.

When in use, the pump 19 creates several currents of liquid electrolyte between the head 16 and the aluminum, which closes the electrical circuit for the anodic treatment of the aluminum via /31 the intermediary of the brush 20 that enters into contact with the aluminum. The number of these currents and their flow assures total liquid coverage of the upper surface of the aluminum during practically the entire passage beneath the head 16. The lower surface of the aluminum has been previously wetted (by the electrolyte from the pan 17) when the aluminum was submitted to spraying. The electrolyte that strikes the upper surface of the aluminum and runs over its edges is automatically carried below the aluminum bar, which assures the total coverage of the aluminum during the time of its exposure to the action of the head 16.

In a typical utilization that is crowned with success by the invention, it is of no importance that the aluminum to be treated is coated with natural aluminum oxide or constitutes a commercial anodized variety. It is likewise of no importance whether the

sample is or is not chemically clean. For example, a sample covered with grease is very easily cleaned, which makes it possible to carry out the desired treatment. The electrolyte can be constituted by a solution of from 5 to 30 % by volume of phosphoric acid. A bath containing 20 % by volume of phosphoric acid and 4.5 % by weight of oxalic acid was found to be suitable for obtaining aluminum products coated with polymer.

For the duration of the exposure indicated above, the substrate thickness of that layer active with respect to polymers can be in the order of approximately 0.025  $\mu\text{m}$  and reaches values approaching 3.8 or 6.4  $\mu\text{m}$  and preferably approximately 0.76  $\mu\text{m}$ .

In that execution variant illustrated by Figs. 4 through 6, the spraying electrode 16 is replaced by an array of spaced electrodes in the form of parallel porous cylinders 41, 42, 43, 44, 45, fed via the interior with electrolyte by the distributor 40 connected to the feed 18, which produce a continuous wetting by contact with the upper surface of the aluminum sample 10. These cylinders are constituted by a fixed tubular support 46 (Fig. 5), fixed to the electrolyte-feed channel 46' and carrying concentrically, over nearly the entire length of its axis, a porous exterior tubular roller 47 that can be a perforated or semirigid shell covered with a fabric consisting of a material inert with regard to electrolyte. A suitable rolling mechanism (not shown) permits the rotation of the interior element 46 and a sprocket /32

48 at one end induces rotation. The chain 49 drives all the sprockets at a speed synchronized with the advance of the aluminum 10 in a manner producing contact or partial contact, without slipping, between the wetting element 47 and the upper surface of the moving aluminum sample. A plug 50 closes the end of each cylinder 41 that is not driven, in which case this plug can be carried by one or the other of the tubular elements 46 or 47.

As illustrated in Fig. 5, the cylindrical body of the interior element 46 is open locally, for example, by means of a slot or window 51, over a limited angle that can in general reach approximately 90°. This opening localized the radial flow of the electrolyte in order to cover the rotating exterior porous element 47 just before it comes into contact or partial contact with the aluminum 10, so that the flowing rate of the solution relative to the element 10 will be as close as possible to 0 in order to reduce the erosion of the oxide layer to the minimum. It is evident, in Fig. 6, that continuous contact 52 of the liquid electrolyte 52 is produced during operation by each cylinder (41, 42, ... 45), covering the totality of the upper surface of the mobile aluminum strip 10 in close contact, in which case the this electrolyte runs over the edges of the aluminum, with the result that a significant fraction will cover the lower previously wetted surface of the aluminum. If so desired, lower rollers 55, 56, 57, 58, 59 can be

deployed in a manner generally similar to that of the upper rollers 41, 42, 43, 44, 45 in order to produce a similar contact and wetting of the lower surface of the aluminum. These lower rollers should preferably be driven in a direction opposite to that of the upper rollers, so that contact without slipping will be established with the mobile aluminum sample, as indicated by the arrows. The lower rollers can also be fed via the interior with fresh electrolyte ( with a radial flow of electrolyte through an opening 51' arranged in an area just ahead of the contact with the aluminum), though it is preferred that wetting take place by partial immersion of the lower rollers in the electrolyte collector, as indicated in Fig. 6. In this latter case, it will obviously be unnecessary to provide a feed through the interior of the lower rollers. Electrical contact is produced at 20 by the brush that comes into contact with the aluminum and at 53 by the distributor feeding electrolyte to the upper roller assembly. /33

That device illustrated in Fig. 7 shows the application of the invention to the treatment of a composite consisting of contoured aluminum such as, for example, a section in the shape of an L or an angular section of a continuous element 10'. The material 10' is submitted to a treatment with electrolyte by the upper and lower wetting rollers 60 and 61. The upper roller 60 is characterized by a convex revolution surface, which is adapted for contact or partial contact with the concave surfaces of the aluminum passing

through the treatment zone. In a similar way, the lower roller **61** is characterized by a concave or V-shaped revolution surface adapted to the convex surface of the mobile aluminum sample. The two rollers **60** and **61** can be fed from the interior, as described for Figs. 4 through 6. However, in the form illustrated, a cathodic wetting head **62** comprises a lower concave surface equipped with openings for the continuous feeding of electrolyte to the upper roller **60**. The two rollers, **60** and **61**, can be covered with a fabric to produce a maximal flow of electrolyte and to assure the presence of a continuous layer of liquid between the cathode **62** and the anode **10**.

Employed, according to a continuous process, is a device similar to that illustrated by Figs. 1 through 3, in which use is made of an extruded element consisting of aluminum alloy **6063**, with a width of 44.45 mm and a thickness of 3.175 mm. The extruded aluminum element is employed as the anode, the flow of electrolyte being adjusted to 7 l/min by applying a DC potential of 30 V, while moving the aluminum element with a length of 1.3 m at a rate not exceeding 0.9 m/min. The extruded element is made to pass through the reaction zone at the desired speed, remaining there for from 10 to 60 seconds, the temperature of the sprayed electrolyte being adjusted to the neighborhood of 50 °C and the current density set to the range between 1.29 and 2.90 A/dm<sup>2</sup>. The treated extruded element is then rinsed with cold water at 24 °C and dried with a



current of air at 25.5 °C. The characteristics of polymer bond are evaluated with a coating of vinylidene chloride applied to the samples by dipping them into a 60 g/l solution of polymer in tetrahydrofuran and then drying the coated pieces at room /34 temperature. As in the preceding examples, the adhesion is evaluated before and after the 17-hour CASS test by bending the extruded element by 90° (which produces a rupture of the metal) and then applying a piece of adhesive "Scotch" tape to the zone of the bend and lifting this tape (separation test). The results obtained are summarized in Table 7 below.

TABLE 7, pages 35

The extruded elements consisting of aluminum treated according to the invention are covered with natural oxide and grease spots and fingerprints. The zones initially with surface soiling having been marked with a drafting pencil, it was determined that the natural oxide, along with the grease spots and fingerprints, was totally eliminated after treatment.

Under comparable conditions, the minimal treatment duration needed to obtain a surface active with respect to polymers is practically the same when the extruded elements are fixed or in continuous movement.

The electrolyte, constituted by phosphoric acid and oxalic acid, presents a good power of penetration, and it was unanticipated that such an electrolyte would be capable of

producing a surface active with respect to polymers on very complex shapes. As shown by experiments 16A through 21A, a surface active with respect to polymers was obtained on the lower face of the extruded elements, without the need to arrange a cathode on this face

It is appears, according to infrared analysis, that the excellent adhesion obtained with the various polymeric materials may be due to the combination of the crystallographic structure of the oxide, which apparently produces a structural modification of the polymer films at the interface, and the nature of the microscopic chemical attack of the oxide surface. The polymer is less crystalline at the interface between the polymer and the aluminum oxide, because it assumes a disorganized character. It is estimated that this state of relaxation provokes a bipolar ionic interaction or the existence of similar forces whose energy has a value close to that of the chemical bonds.

TABLE 7

Summary of experimental work illustrating the possibility for simultaneously cleaning and pretreating aluminum elements in order to produce a layer active with respect to polymers, by operating continuously (a)

Conditions of anodic treatment		Extruded element		Bonding characteristics of the vinylidene chloride coating (b)		
				Adhesion before CASS exposure (c)		Adhesion after CASS exposure for 17 hours (c)
Experi- ment No.	Tempera- ture °C	Current density A/dm <sup>2</sup>	Treatment duration (s)	Feeding rate (m/min)	top	bottom
20 % by volume of phosphoric acid and 4.5 % by volume of oxalic acid						
16A	50	2.96	30	0.30	very good	very good
17A	50	2.96	20	0.46	very good	very good
18A	50	2.96	15	0.61	very good	very good
19A	50	2.96	10	0.91	poor	poor
20A	50	2.96	15	0.61	very good	very good
21A	50	2.96	10	0.91	poor	poor (d)

- (a) The extruded elements have a width of 44.45 mm and thickness of 3.175 mm, and are not cleaned before treatment.
- (b) 150 mm lengths are coated, as indicated in Example 2.
- (c) The adhesion of the coating is determined by bending to 90°, and executing the separation test with "Scotch" tape.
- (d) The 1.2 m extruded elements are passed through a reaction zone by utilizing the indicated rate of feed to simulate the continuous-feeding system.

Whatever the theory, the invention provides an element /36  
coated with polymer of superior quality, constituted by a polymeric  
organic material that generates a film bonded to the surface of the  
aluminum element by a layer of aluminum oxide active with respect  
to polymers and forming an integral part of the surface, the layer  
of oxide active with respect to polymers being characterized  
moreover by the fact that it conducts electricity.

#### CLAIMS /37

1) Process for uniting a polymeric organic material that  
generates films on an aluminum element, characterized by the fact  
that it consists of:

- utilizing an aluminum element whose surface is to be coated,
- submitting this element to an anodic treatment via the  
electrolytic phenomenon in an aqueous anodizing electrolyte  
maintained at a temperature previously determined to provide  
oxygen ions to said surface and to constitute an oxide layer  
with a determined thickness,
- continuing this anodic treatment with a current density  
previously determined to form this oxide layer during a time  
interval at least sufficient to achieve in practice the  
thickness limit of the layer determined by the current density  
at the previously determined temperature,

the thickness limit being approximately determined from the  
ratio of the previously determined current density to the minimal

current density at which the layer is formed and reaching a thickness limit that corresponds to the previously determined temperature,

this thickness limit of the layer for the previously determined current density being obtained when an equilibrium is obtained in practice between the formation rate and the rate of dissolution of the oxide layer, which forms an oxide active with respect to polymers on the surface of the layer,

- and then applying a polymeric organic material that generates films to the treated surface.

2) Process according to Claim 1, characterized by the fact that the current density in the previously determined temperature range is comprised between a minimal value needed to form the oxide layer and a higher current density corresponding to the formation of the oxide layer having a thickness limit smaller than or equal to 6.35  $\mu\text{m}$ .

3) Process according to Claim 2, characterized by the fact that the higher current density corresponds to the formation of an oxide layer having a thickness limit of less than or equal to approximately 2.54  $\mu\text{m}$ .

4) Process according to any of Claims 1 through 3, characterized by the fact that the previously determined current density determined for the previously determined temperature is comprised between the minimal current density at which the oxide

/38

layer is formed and a current density higher or lower than or equal to 37 times the minimal current density.

5) Process according to any of Claims 1 through 4, characterized by the fact that the aluminum element initially carries an anodized layer that is modified by at least partial dissolution during the treatment, in order to form a layer active with respect to polymers on its surface.

6) Process according to Claim 5, characterized by the fact that the aqueous anodizing electrolyte is constituted by a solution of phosphoric, chromic, sulfuric, oxalic acid or mixtures of the same and carbonates of alkali metals.

7) Process according to any of Claims 1 through 6, characterized by the fact that the film-generating organic material is chosen among the acrylic resins, epoxide resins, silicone resins, halogen-substituted hydrocarbon resins, polycarbonate resins, polyimide resins and polyurethane resins.

8) Process for uniting a polymeric organic material that generates films on an aluminum element, characterized by the fact that it consists of:

- utilizing an aluminum element whose surface is to be coated,
- submitting this element to an anodic treatment via the electrolytic phenomenon in an aqueous anodizing electrolyte containing from 5 to 30 % by volume of phosphoric acid, maintained at a previously determined temperature in the range

of from 18 to 79.5 °C, to provide oxygen ions to said surface and to constitute an oxide layer with a determined thickness,  
- continuing this anodic treatment with a current density previously determined to form this oxide layer during a time interval at least sufficient to achieve in practice the thickness limit of this layer determined by the current density at the previously determined temperature,

the thickness limit being approximately determined by the ratio of the previously determined current density to the minimal current density at which the layer is formed and reaching a thickness limit that corresponds to the previously determined temperature,

this thickness limit of the layer for the previously /39 determined current density being obtained when an equilibrium is obtained in practice between the formation rate and the rate of dissolution of the oxide layer, which forms an oxide active with respect to polymers on the surface of the layer,

- and then applying a polymeric organic material that generates films to the treated surface.

9) Process according to Claim 8, characterized by the fact that the current density previously determined for the previously determined temperature range is comprised between the minimal current density at which a layer of oxide is formed and a current density higher of lower than or equal to approximately 37 times the

minimal current density.

10) Process according to Claim 9, characterized by the fact that the current density previously determined at the previously determined temperature is lower than or equal to approximately 7 times the minimal current density.

11) Continuous process for attaching a film-generating coating material to an aluminum element comprising an adherent surface layer of aluminum oxide, characterized by the fact that it consists of:

- continuously wetting this element with an electrolyte solution capable of eliminating the aluminum oxide,
- submitting this element, when it is in contact with the electrolyte, to the action of an electrical current whose surface density is sufficient to eliminate the oxide,
- continuing the treatment of the element with the previously determined current density in order to form there a layer of fresh oxide having a definite thickness over a time interval at least sufficient for the thickness of the layer to achieve in practice that value limit determined by the current density at the previously determined temperature,

the value of the thickness limit of the layer being linked to the ratio of the previously determined current density to the minimal current density at which the oxide layer begins to form and reaching a value limit corresponding to the minimal current



density,

this thickness limit of the layer for the previously determined density being reached when at equilibrium is achieved in practice between the formation rate and the rate of dissolution of the oxide layer with formation of an oxide active with respect /40 to polymers on its surface,

- then applying a film-generating organic material to the treated surface.

12) Process according to Claim 11, characterized by the fact that said current density for the previously determined temperature is comprised between a minimal value necessary for the formation of an oxide layer and a higher current density corresponding to the formation of the oxide layer having a thickness limit lower than or equal to approximately 6.35  $\mu\text{m}$ .

13) Process according to Claim 12, characterized by the fact that the higher current density corresponds to the formation of an oxide layer having a thickness limit lower than or equal to approximately 2.54  $\mu\text{m}$ .

14) Process according to Claim 12, characterized by the fact that the previously determined current density for the previously determined temperature is comprised between minimal current density at which an oxide layer is formed and a current density higher than or equal to 37 times the minimal current density.

15) Process according to any of Claims 11 through 14, characterized by the fact that the aqueous electrolyte for anodization is constituted by a solution of phosphoric, chromic, sulfuric or oxalic acid and their mixtures and of carbonates of alkali metals.

16) Process according to Claim 15, characterized by the fact that the electrolyte is a solution containing from 5 to 30 % by volume of phosphoric acid and that it is maintained at a temperature comprised between 18 and 79.5 °C.

17) Process according to Claim 15, characterized by the fact that the electrolyte is a solution containing from 5 to 30 % by volume of sulfuric acid and that the temperature is held between approximately 18 and 79.5 °C.

18) Process according to any of Claims 11 through 17, characterized by the fact that the film-generating organic material is chosen among the acrylic resins, the epoxide resins, the silicone resins, the halogen-substituted hydrocarbon resins, the polycarbonate resins, the polyimide resins and the resins of polyurethane.

19) Apparatus for the continuous electrochemical surface treatment of an element consisting of metallic aluminum, characterized by the fact that it comprises a device for the /41 continuous transport of the metallic element into a treatment zone, a hydraulic circuit comprising a wetting head adjacent to the metal

passing through said zone and aimed in general toward the metal, this circuit comprising furthermore a device for continuously supplying the head with electrolyte, so that the electrolyte will be distributed over the metallic element in movement, a device for supplying electrical power comprising a device for producing an anodic electrical coupling with the metallic element and an electrical connection with the electrolyte of the hydraulic circuit, so that the electrolyte will complete an electrochemical circuit as it flows continuously from the head onto the metal.

20) Device according to Claim 19, characterized by the fact that wetting head is a spraying head.

21) Device according to Claim 19, characterized by the fact that the device for transporting the metal comprises at least one roller whose surface is in part exposed to the action of the liquid electrolyte, which spreads after having been distributed by the head on the length of metal.

22) Device according to Claim 19, characterized by the fact that it comprises a collector for recovering the electrolyte, and by the fact that the transporting device is constituted by cylinders supporting the mobile length of metal, which are partially immersed in the electrolyte recovered in the collector.

23) Device according to Claim 22, characterized by the fact that the collector comprises a drain that includes a device for limiting the rate of drainage and maintaining the level of the

electrolyte in the collector.

24) Device according to Claim 23, characterized by the fact that it comprises a device for recycling the electrolyte from the collector into the wetting head.

25) Device according to Claim 24, characterized by the fact that the recycling device includes an electrolyte reservoir.

26) Device for the continuous electrochemical surface treatment of an element produced from metallic aluminum, characterized by the fact that it is constituted by a device for the continuous transport of the metallic element into the treatment zone, by a hydraulic circuit comprising a wetting head adjacent to the metal passing through the zone and aimed in a general fashion toward this metal, this circuit comprising furthermore a device /42 for supplying the head with electrolyte so that the latter will distribute the same onto the mobile metallic element, by a collector positioned above the wetting head and the metallic element passing through the zone in order to collect the electrolyte, by a drainage device operating in association with the collector and comprising a device for restricting the rate of outflow and regulating the electrolyte level in the collector, by a recycling circuit connecting the drainage device of the collector to the device of the hydraulic circuit supplying the wetting head in order to recycle the electrolyte into the hydraulic circuit, by an electrolyte reservoir coupled to the recycling circuit and

comprising a device for recycling electrolyte from the reservoir into the hydraulic circuit, by a device for supplying electricity comprising an electrical contact with the metallic element and an electrical connection with the electrolyte of the electrical circuit, so that, in the presence of a continuous flow of electrolyte applied to the metallic element by the wetting head, an electrochemical circuit will be formed via the intermediary of this flow.

27) Device according to Claim 26, characterized by the fact that the electrolyte reservoir comprised a device for heating the electrolyte, and by the fact that the wetting head comprises a temperature sensor permitting determination of the temperature of the electrolyte in the wetting head, this sensor inducing the regulation of the heating device for the reservoir.

28) Device according to Claim 26, characterized by the fact that the wetting head can be regulated vertically relative to the metallic element passing through the zone of treatment.

29) Device according to Claim 26, characterized by the fact that the wetting head is a spraying head comprising a flat bottom pierced with small holes, the effective surface of the openings in the bottom being such that, as a function of the continuous flow of electrolyte, it forms several continuous currents of electrolyte on an apparent surface of the element.

30) Device according to Claim 29, characterized by the fact that the width of the spraying head is greater than the width of the metallic element that it covers.

31) Device according to Claim 26, characterized by the fact that the wetting head is constituted by at least one porous roller capable of turning, designed to apply electrolyte to the mobile /43 metallic element.

32) Apparatus according to Claim 31, characterized by the fact that it comprises several porous rollers driven synchronously with the rate of advance of the metallic element.

33) Device according to Claim 31, characterized by the fact that the porous roller is almost in contact with the apparent surface of the metallic element.

34) Device according to Claim 31, characterized by the fact that it comprises several spaces porous rollers, arranged above and below the length of metal and nearly in contact with the upper and lower surfaces of the metallic element, these rollers being driven synchronously with the rate of advance of the metallic element.

35) Manufactured article, characterized by the fact that it is constituted by an aluminum element coated with polymer on that surface to which a film-generating polymeric organic material is fixed via the intermediary of a layer of aluminum oxide active with respect to the polymer, forming an integral part of the surface, this layer being moreover electrically conductive.

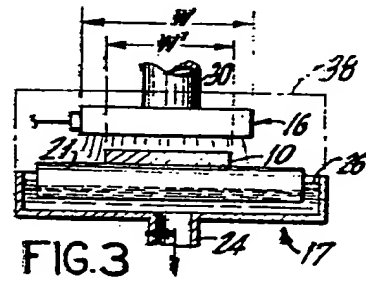
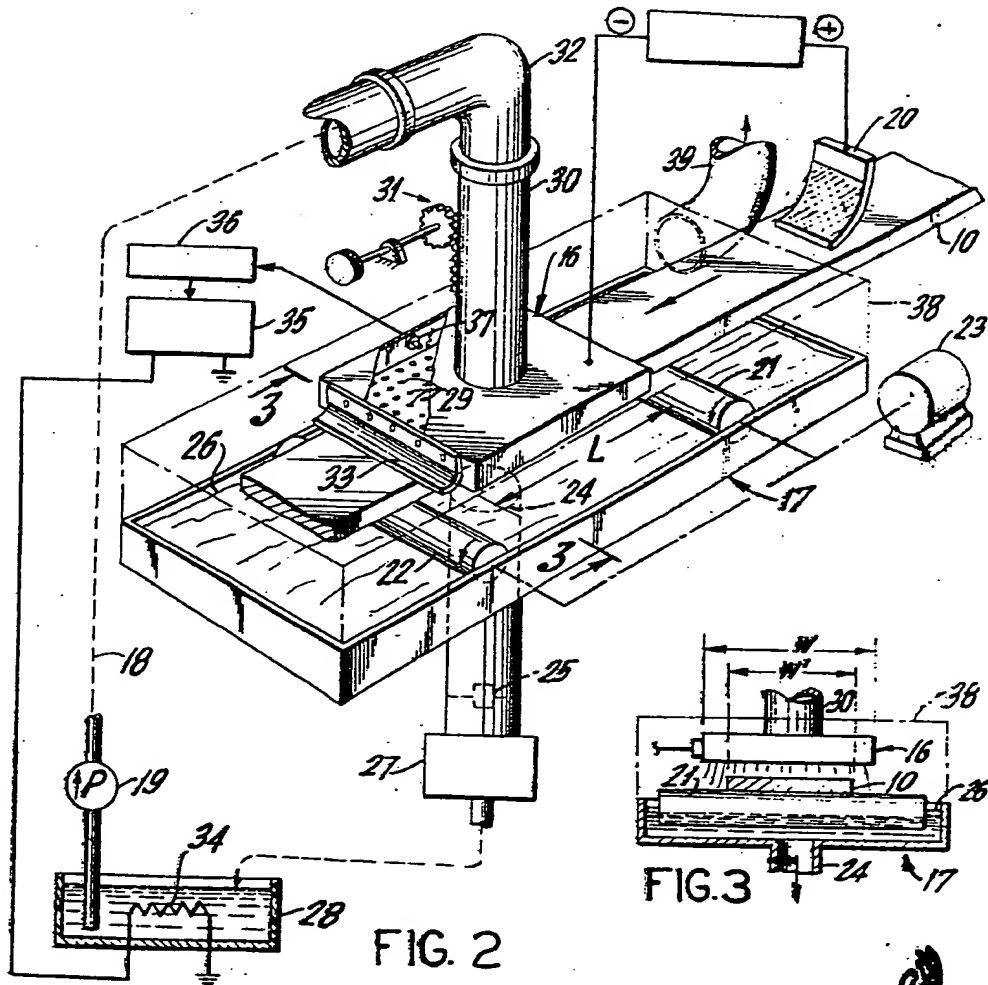
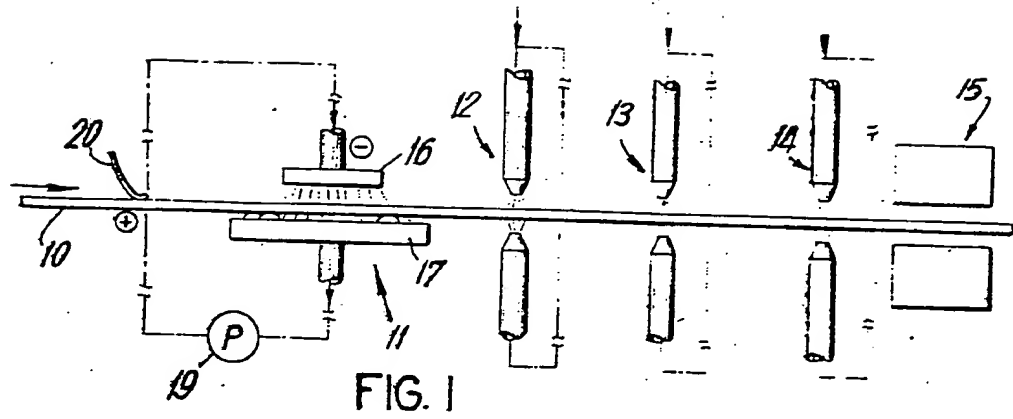
36) Manufactured article characterized by the fact that the film-generating polymeric organic material is chosen among the acrylic resins, the epoxide resins, the silicone resins, the halogen-substituted hydrocarbon resins, the polycarbonate resins, the polyimide resins and the polyurethane resins.

37) Manufactured article according to Claims 35 and 36, characterized by the fact that the film-generating polymeric organic material is a halogen-substituted hydrocarbon.

38) Manufactured article according to Claim 37, characterized by the fact that the halogen-substituted hydrocarbon is vinylidene chloride.

39) Manufactured article according to Claim 27, characterized by the fact that the halogen-substituted hydrocarbon is polytetrafluoroethylene.

40) Manufactured article according to Claim 35, characterized by the fact that the film-generating polymeric hydrocarbon material is an acrylic resin in the form of a copolymer of methyl acrylate and methyl methacrylate.





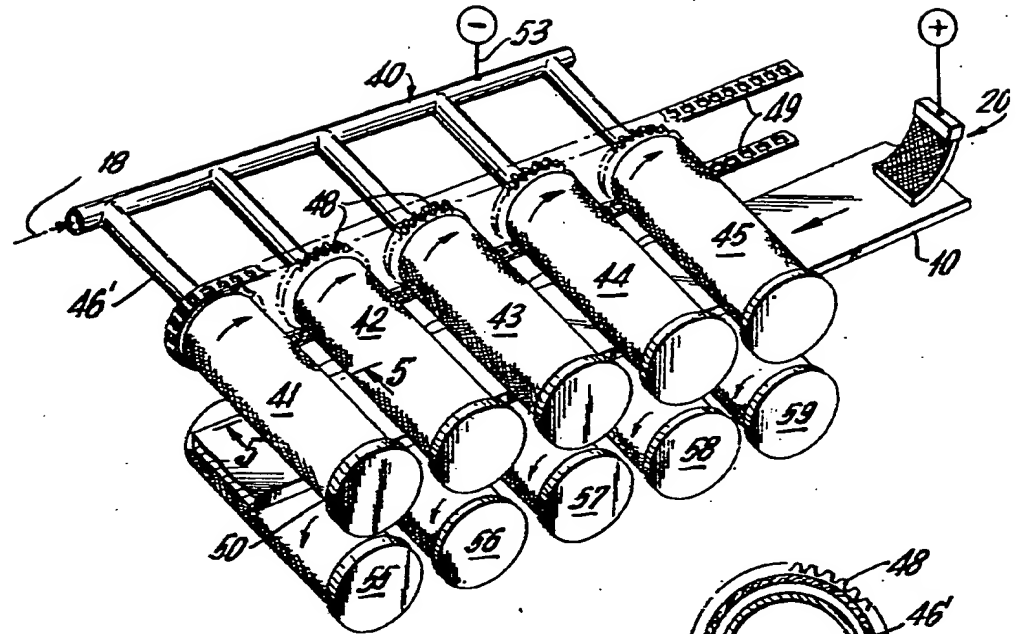


FIG. 4

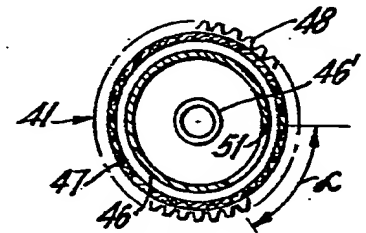


FIG. 5

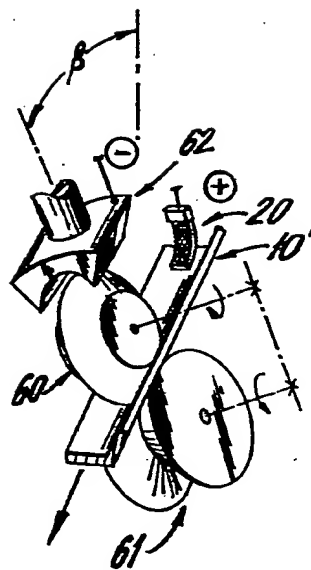


FIG. 7

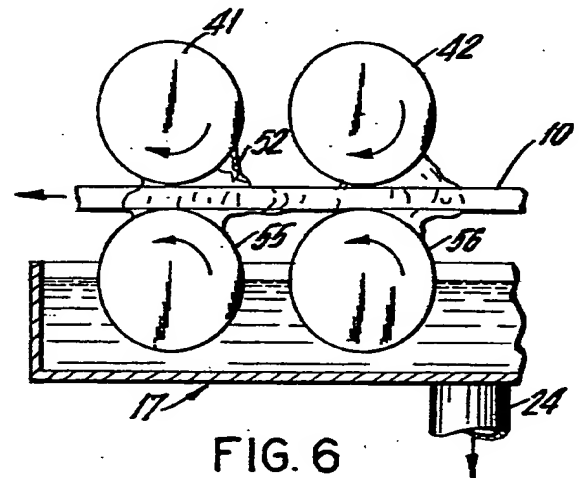


FIG. 6

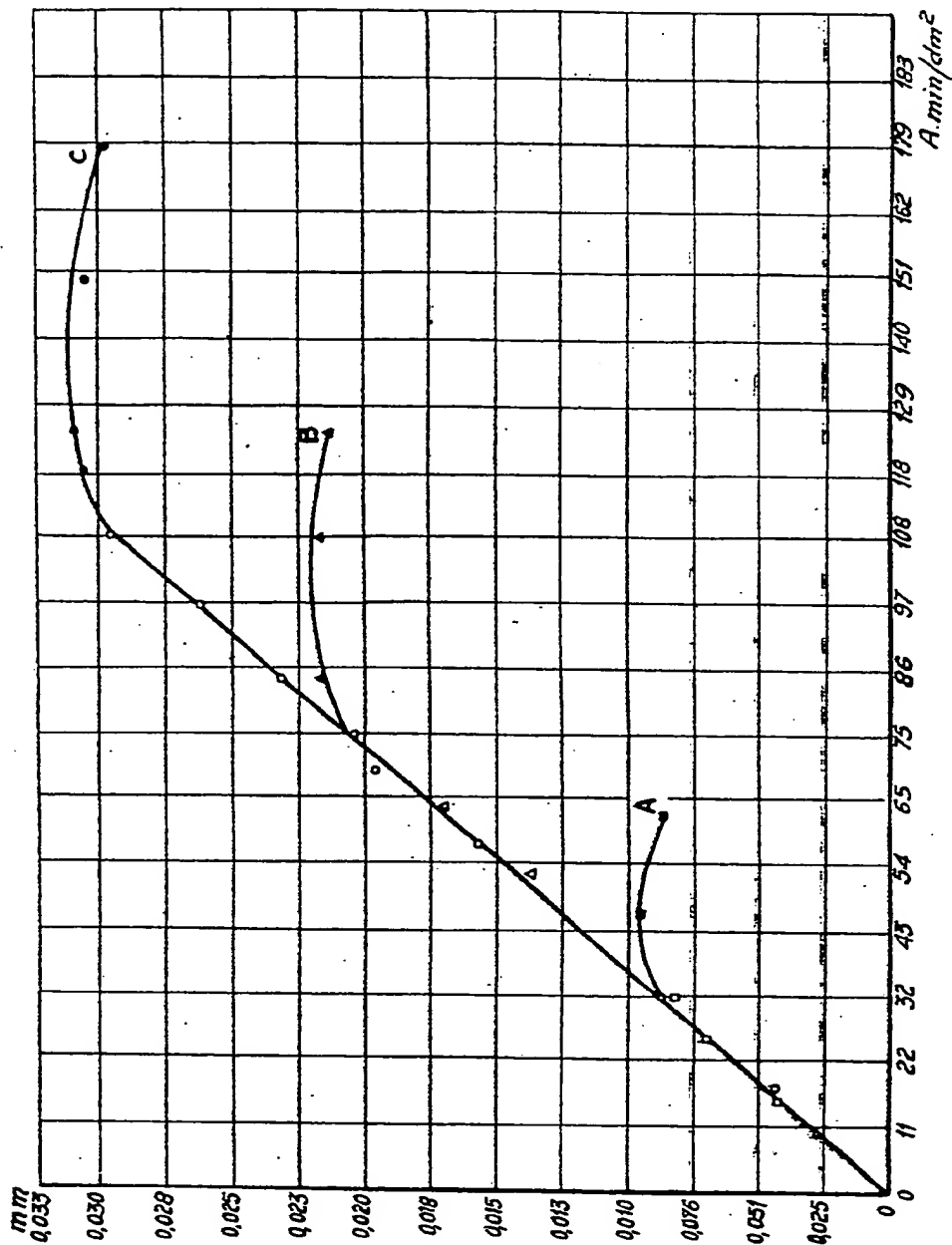


FIG. 8

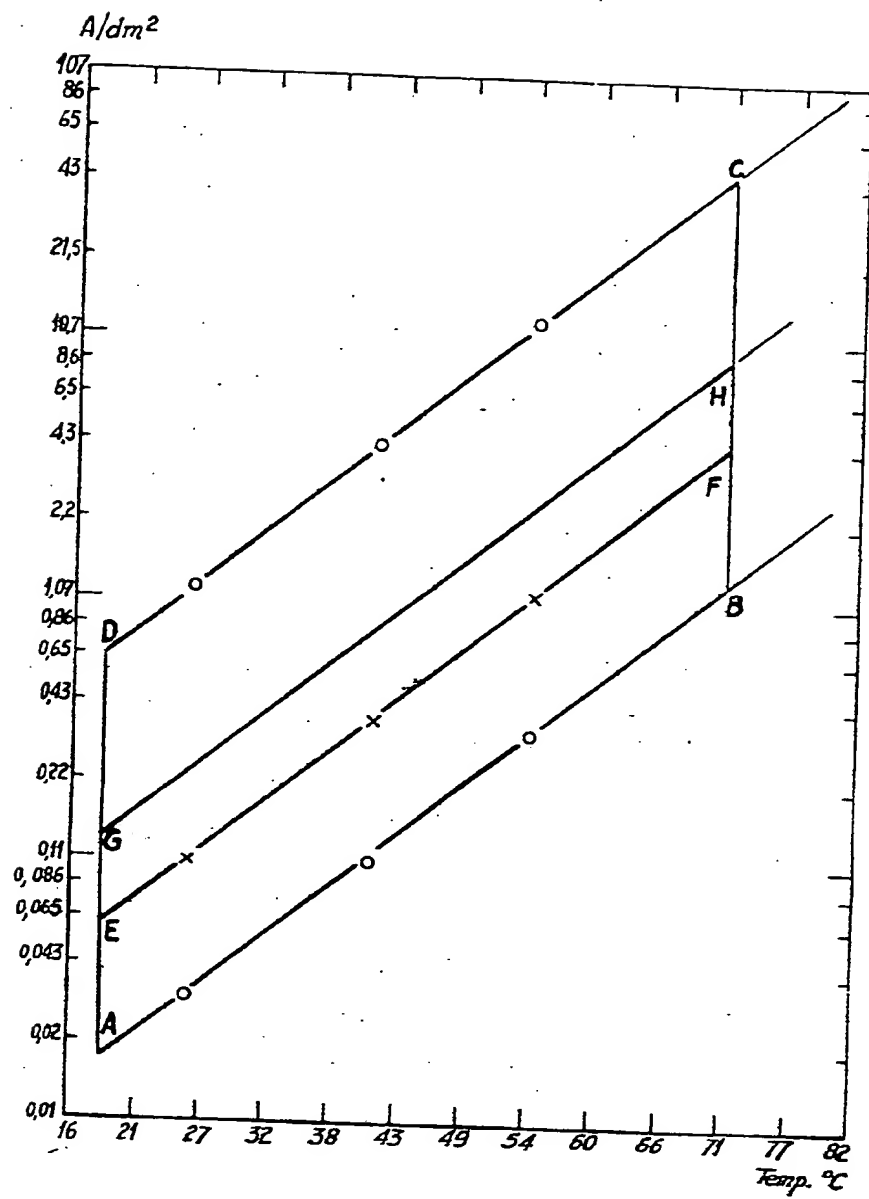


FIG. 9

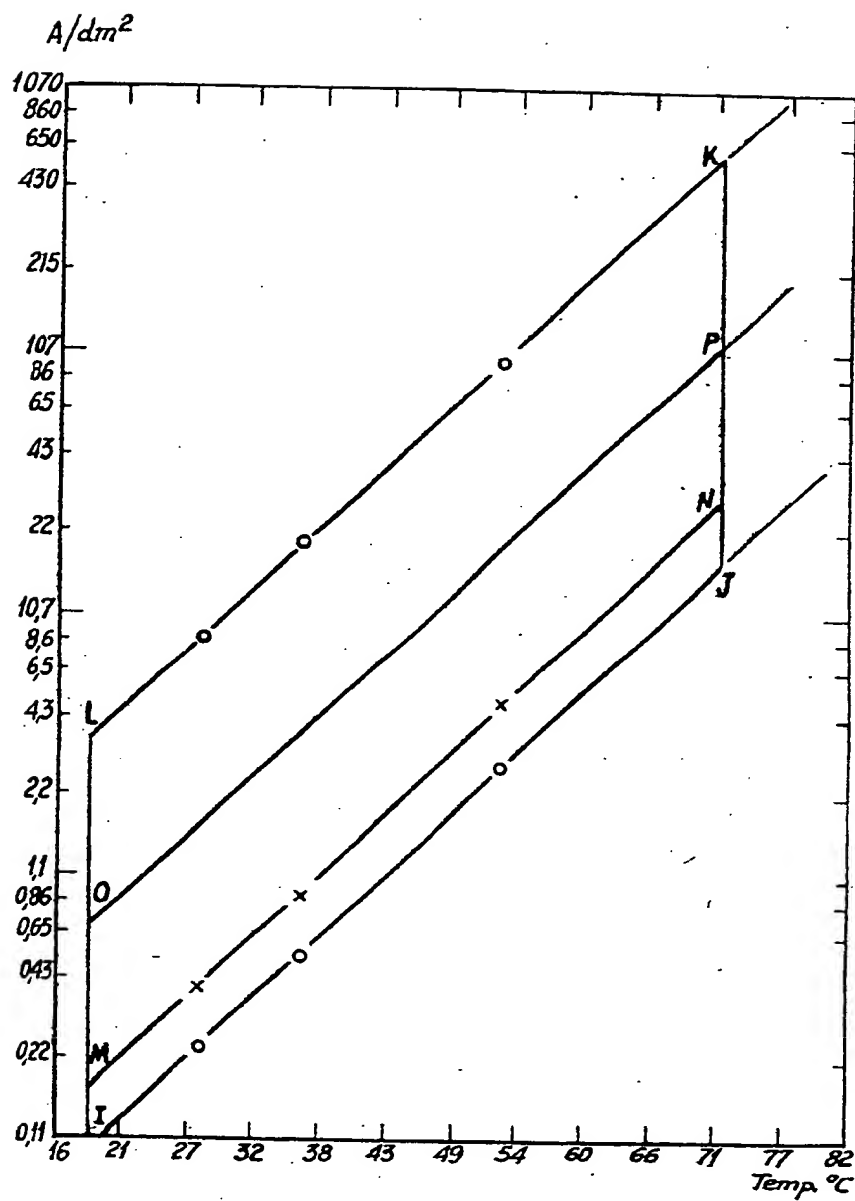


FIG. 10

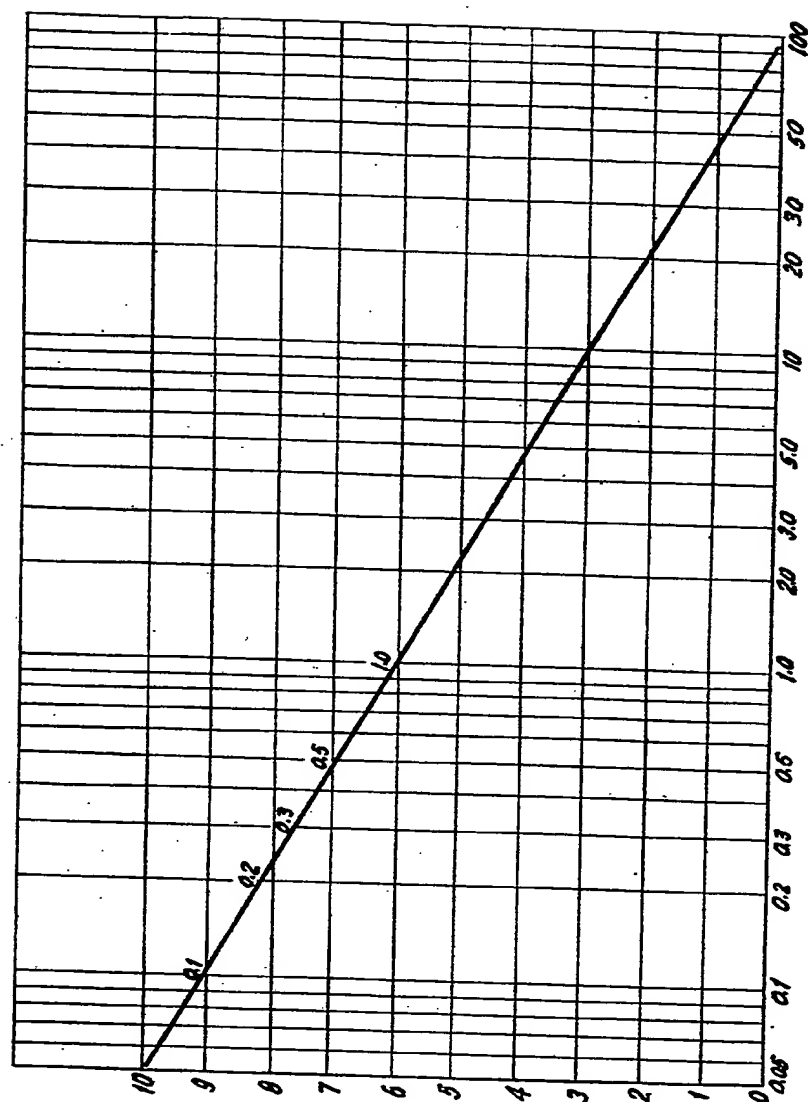


FIG. 11

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 252 421**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 73 42108**

(54)

Produits d'aluminium revêtus d'un polymère et leur fabrication.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>).

C 23 F 17/00; C 09 D 3/00; C 23 B 9/02.

(22)

Date de dépôt .....

27 novembre 1973, à 14 h 42 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 25 du 20-6-1975.

(71)

Déposant : BEREDAY Sigmund, résidant aux États-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet J. Bonnet-Thirion, L. Robida & G. Foldès.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

WEST

**PTO 2002-1856**

S.T.I.C. Translations Branch

La présente invention concerne le traitement superficiel de l'aluminium et en particulier, un procédé et un appareil pour réaliser sur celui-ci une surface active vis-à-vis des polymères et pour lui fixer fortement un revêtement protecteur d'un produit organique générateur de films. L'invention concerne également des produits ainsi obtenus.

On a proposé de nombreux procédés pour unir des polymères générateurs de films à des surfaces d'aluminium mais, en général, l'union entre le film de polymère et l'aluminium n'est pas particulièrement satisfaisante. Un polymère qu'il est particulièrement difficile d'unir à l'aluminium est le polytétrafluoroéthylène (connu également sous la dénomination commerciale de "Téflon").

Un procédé proposé consiste à interposer une couche d'apprêt intermédiaire entre la surface métallique et la couche de polymère. Ce procédé nécessite une manipulation difficile de ces matières, est assez coûteux et n'assure pas un revêtement fortement adhérent. Un des problèmes principaux de ces procédés où l'union a généralement un caractère physique, est dû aux caractéristiques intrinsèques de non adhérence du polytétrafluoroéthylène.

Un procédé proposé dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 944 917 consiste à réaliser des cavités d'ancrage dans une surface d'aluminium caractérisées par des creux réalisés par attaque ayant une taille moyenne inférieure à 30  $\mu$ m. On dépose sur la surface, une dispersion aqueuse de polytétrafluoroéthylène sous forme d'une succession de couches élémentaires, chacune des couches étant séchée et fondue avant qu'on dépose la couche suivante. Ce type d'union est de nature mécanique.

Dans un autre procédé, décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 304 221, on applique du polytétrafluoroéthylène à un substrat (par exemple en aluminium) rendu rugueux, sous forme d'une poudre en grains mesurant au moins 75  $\mu$ m puis on superpose un film continu du même matériau à une température d'au moins 343°C environ pour former un stratifié à union mécanique.

Généralement, l'utilisation de films anodisés destinés à recevoir des revêtements de polymères, nécessitait dans l'art antérieur l'utilisation de films d'oxyde relativement épais (jusqu'à 0,025 mm ou plus) caractérisés par un degré de porosité superficielle relativement élevé. On a signalé qu'en général les facteurs augmentant la porosité d'un film d'oxyde anodique améliorent l'adhésion d'une peinture ou d'un revêtement organique.

Pour obtenir le degré désiré de porosité, on réalisait des films anodiques relativement épais, ce qui nécessitait des durées de traitement assez longues et/ou des densités de courant élevées. Ces techniques présentent peu d'intérêt du point de vue économique, par suite du coût de formation de films épais d'oxyde et du fait que les films d'oxyde ainsi obtenus ne présentent pas toujours de bonnes caractéristiques d'union avec les polymères organiques générateurs de films.

On recherche donc un procédé de traitement anodique des surfaces d'aluminium pour les rendre actives vis-à-vis d'un spectre étendu de polymères, sans qu'il soit nécessaire de réaliser des revêtements épais d'oxyde.

L'invention a pour objet un procédé amélioré d'union d'un polymère générateur de films à une surface d'aluminium, fournissant un produit amélioré en aluminium revêtu de polymère, caractérisé par une force d'union accrue, en particulier dans des conditions d'environnement tendant à attaquer les substrats d'aluminium non protégés, ainsi qu'un appareil capable en continu de nettoyer et de revêtir des produits d'aluminium d'un matériau organique générateur de films.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit faite en regard des dessins annexés dans lesquels :

la figure 1 représente un diagramme schématisé d'une succession de stades de mise en oeuvre du procédé de l'invention ;

la figure 2 représente une perspective simplifiée et en partie découpée, d'un appareil de l'invention correspondant à une partie de la figure 1 ;

la figure 3 représente une coupe réalisée dans un plan vertical passant par la ligne 3-3 de la figure 2, où certains éléments ont été partiellement découpés ;

la figure 4 représente une perspective simplifiée d'une autre structure de la partie d'appareil illustrée par la figure 2 ;

la figure 5 représente une coupe d'un des éléments de la figure 4, réalisée de façon générale selon le plan 5-5 de la figure 4 ;

la figure 6 représente une vue fragmentaire simplifiée en élévation latérale illustrant le fonctionnement de l'appareil de la figure 4 ;

la figure 7 représente une vue fragmentaire simplifiée en



perspective illustrant une autre variante de l'invention ;

la figure 8 représente un graphique montrant que l'épaisseur limite de l'oxyde (figurant en mm sur l'échelle des ordonnées) est proportionnelle à la densité de courant ( $A=0,54 A/dm^2$  ;  $B = 1,07 A/dm^2$  ;  $C = 1,61 A/dm^2$ ) l'échelle des abscisses représentant la charge surfacique en  $A\cdot mn/dm^2$ , et que l'on obtient la structure d'oxyde actif vis-à-vis du polymère lorsque la dissolution du film d'oxyde se produit ;

les figures 9 et 10 représentent des courbes semi-logarithmiques de la densité du courant ( $A/dm^2$ ) en ordonnées, par rapport à la température ( $^{\circ}C$ ) en abscisses, lors de la production de structures d'oxyde actif vis-à-vis des polymères lorsqu'on utilise respectivement des solutions d'anodisation constituées d'acide sulfurique et d'acide phosphorique ;

la figure 11 représente un graphique du rapport entre le degré de corrosion (représenté en ordonnées) et le pourcentage représente en abscisses, de défectuosité superficielle des surfaces d'aluminium traitées.

De façon générale, le procédé de l'invention consiste à utiliser un élément d'aluminium propre, à soumettre cet élément à un traitement électrolytique anodique dans un électrolyte aqueux d'anodisation maintenu à une température préalablement déterminée pour apporter des ions oxygène à la surface de l'élément, en y formant une couche d'oxyde d'épaisseur déterminée, à poursuivre le traitement anodique avec une densité de courant préalablement déterminée pour former cette couche d'oxyde pendant une durée au moins suffisante pour obtenir l'épaisseur déterminée à la température déterminée et dissoudre en partie cette couche d'oxyde pendant la formation anodique de l'oxyde de façon à réaliser une surface d'oxyde actif vis-à-vis des polymères, puis à appliquer une matière organique polymère génératrice de films à la surface traitée.

On préfère, pour obtenir les résultats optimaux, conduire le traitement anodique pendant une durée au moins suffisante pour réaliser une couche d'oxyde ayant une épaisseur limite ou maximale déterminée par la densité de courant choisie et la température de l'électrolyte, l'épaisseur limite de la couche dépendant du rapport de la densité de courant choisie à la densité de courant minimale pour laquelle on peut former la couche d'oxyde. L'épaisseur limite de la couche, pour une densité de courant par-

ticulière, est obtenue par équilibre entre la vitesse de formation et la vitesse de dissolution de la couche d'oxyde rendant la surface de l'oxyde active vis-à-vis des polymères. Donc, lorsque la densité de courant préalablement choisie est supérieure à la densité de courant minimale, le rapport des épaisseurs limites des couches pour les deux densités de courant est supérieur à 1.

5 L'épaisseur limite de la couche, pour une densité de courant particulière, varie avec l'électrolyte et les conditions opératoires, en particulier avec la température qui agit sur la vitesse de dissolution.

10 Un avantage du procédé d'obtention de couches d'oxyde actives vis-à-vis des polymères de l'invention est que des couches poreuses épaisses d'oxyde sont inutiles pour réaliser l'union entre un polymère générateur de films et une surface d'aluminium, bien qu'on puisse utiliser de telles couches épaisses d'oxyde. 15 La couche d'oxyde active vis-à-vis des polymères peut avoir une épaisseur très faible, par exemple inférieure à  $6,35 \mu\text{m}$  ou même inférieure à  $2,54 \mu\text{m}$ , ou mieux d'au plus  $0,76 \mu\text{m}$  en permettant une union très robuste avec le polymère appliqué. Comme des couches 20 d'oxyde très minces donnent de bons résultats, on peut utiliser des durées de traitement anodique très brèves, ce qui constitue un avantage économique du procédé de l'invention.

L'oxyde actif ou réceptif vis-à-vis des polymères demeurant à la surface est caractérisé par le fait qu'il est conducteur de 25 l'électricité.

Le procédé de l'invention convient particulièrement à une mise en pratique continue et on peut le mécaniser en utilisant un appareil permettant de transporter en continu une longueur d'aluminium métallique dans une zone de traitement, un circuit hydraulique renfermant une tête de mouillage disposée de façon 30 générale au voisinage du métal vers lequel elle est dirigée lorsqu'il traverse la zone, un circuit comportant un dispositif pour alimenter en continu la tête de mouillage en électrolyte pour qu'il soit appliqué au métal en mouvement, un dispositif d'alimentation en électricité comportant un dispositif pour réaliser 35 un couplage électrique anodique de la longueur de métal et un raccord électrique à une cathode en contact avec l'électrolyte du circuit hydraulique, de telle sorte qu'en présence d'un courant d'électrolyte liquide pulvérisé en continu par la tête sur 40 le métal, un circuit électrochimique soit complété par ce courant.

Le couplage électrique avec la longueur de métal peut être constitué par un contact électrique direct ou un contact par l'intermédiaire de l'électrolyte qu'on peut, par exemple, obtenir en utilisant une disposition bipolaire des électrodes.

5 Dans le cas où l'élément en aluminium présente déjà une couche d'oxyde avant le traitement, on le nettoie par mise à nu électrolytique in situ et on poursuit le traitement avec une densité de courant et une température préalablement déterminées pour réaliser un équilibre entre la vitesse de formation et la  
10 vitesse de dissolution et obtenir une surface d'oxyde active vis-à-vis des polymères.

Les variables principales, dont on doit tenir compte lorsqu'on applique le procédé de l'invention à un élément d'aluminium en utilisant un électrolyte d'anodisation, sont la densité de  
15 courant, la température et la durée. On choisit de préférence l'électrolyte parmi l'acide phosphorique, l'acide chromique, l'acide sulfurique, l'acide oxalique et des mélanges de ces acides, et les carbonates de métal alcalin.

Les polymères formant les revêtements désirés sur l'aluminium sont ceux connus comme polymères organiques générateurs de  
20 films. Des exemples de tels polymères générateurs de films sont :  
1) les résines acryliques telles que les copolymères d'esters d'acide acrylique et d'acide méthacrylique, et en particulier un copolymère d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de méthyle ;  
25 2) les résines époxydes telles que l'éther glycidylrique du bisphénol durci par la triéthylènetétramine ;  
3) les résines de silicone ;  
4) les hydrocarbures halogénés tels que le chlorure de polyvinylidène, le polychlorotrifluoroéthylène, le polytétrafluoroéthylène et similaires ;  
30 5) des résines de polycarbonate telles que le poly(carbonate de bisphénol A) ;  
6) des résines de polyimide ;  
7) des polymères hydrocarbonés tels que le polypropylène et le  
35 polyéthylène ;  
8) des résines de polyuréthane.

Pour mettre en oeuvre un procédé avantageux de l'invention, la densité de courant et la température de l'électrolyte d'anodisation que l'on a préalablement déterminées doivent être au moins  
40 suffisantes pour qu'on obtienne pratiquement, après une durée

suffisante de traitement anodique, un équilibre entre la vitesse de formation et la vitesse de dissolution du film d'oxyde. Lorsque ceci se produit, on obtient un film d'oxyde d'épaisseur limite ou maximale, après une durée donnée au-delà de laquelle l'épaisseur du film d'oxyde n'augmente plus. Pour des durées de traitement prolongées après formation du film d'épaisseur limite, on peut constater une tendance à la diminution de l'épaisseur. L'expression "pratiquement en équilibre" correspond également au cas où on observe une diminution de l'épaisseur limite du film par suite d'une légère augmentation de la vitesse de dissolution par rapport à la vitesse de formation. Il convient de noter que l'épaisseur limite du film varie avec l'alliage d'aluminium particulier à anodiser, les autres conditions étant égales par ailleurs.

De façon générale, avant l'anodisation, on nettoie l'aluminium avec un agent de nettoyage alcalin qui renferme généralement un inhibiteur protégeant la surface de l'aluminium de l'attaque chimique par l'environnement alcalin. La présence de ces inhibiteurs peut retarder la dissolution de la surface d'oxyde formée, auquel cas il est important de conduire le procédé d'anodisation en utilisant la densité de courant et la température préalablement déterminées pendant une durée suffisante pour obtenir le film d'épaisseur limite, ce qui assure la dissolution et la formation ultérieure de la surface d'oxyde active vis-à-vis des polymères. Si la solution de nettoyage ne renferme pas d'inhibiteur, ceci facilite la dissolution et la formation ultérieure de la surface d'oxyde active vis-à-vis des polymères lorsqu'on traite l'élément en aluminium selon l'invention.

L'importance qu'il y a à réaliser la surface d'oxyde active vis-à-vis des polymères avec un film d'oxyde présentant l'épaisseur limite ressort de la lecture de l'exemple 1 et de l'examen de la figure 8 qui montrent les rapports entre l'épaisseur limite de la couche d'oxyde et la densité de courant appliquée.

#### EXEMPLE 1

On conduit des essais en utilisant comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à 12% en volume à 22,2°C avec des panneaux d'alliage d'aluminium 1 100 polis, mesurant 50 x 150 mm. On soumet chaque panneau à un prétraitement consistant (1) à le nettoyer par trempage dans une solution de nettoyage modérément alcaline du commerce renfermant des inhibiteurs ; (2) à le rincer

à l'eau ; (3) à le plonger dans une solution d'acide nitrique à 50 volumes % pendant 15 secondes et (4) à le rincer à l'eau. On place le panneau dans l'électrolyte constitué par l'acide sulfurique, puis on le retire, en faisant passer du courant à travers des fils électriques. On règle le redresseur à la valeur désirée avant le traitement. On n'agite pas le bain pendant le traitement anodique. On utilise un voltamètre Vari Tech modèle VT 1176A pour mesurer la quantité de courant électrique. On mesure l'épaisseur du film d'oxyde sur une section polie, en utilisant un microscope équipé d'un objectif ayant un grossissement de 40 et d'un oculaire micrométrique ayant un grossissement de 6.

Après le traitement anodique, on soumet le panneau à l'action d'un jet d'air à 25,5°C et on découpe un échantillon à la partie centrale, pour mesurer l'épaisseur de l'oxyde. On applique alors un revêtement en trempant le panneau dans une solution de tétrahydrofurane renfermant 60 g/l de polymère de chlorure de vinylidène. On sèche le revêtement à l'air entre 22 et 25,5°C. On détermine l'adhésion du revêtement selon un test de pliage à 180°C et un test d'arrachement avec du ruban adhésif après avoir exposé le panneau à un environnement CASS pendant une durée continue de 17 heures. Les valeurs sont les suivantes : très bon, le revêtement ne se sépare pas de la surface dans la zone pliée ; bon, 25 % au plus du revêtement sont élevés de la surface dans la zone pliée ; assez bon, 25 à 50 % du revêtement sont enlevés de la surface dans la zone pliée ; mauvais, plus de 50 % du revêtement sont enlevés de la surface dans la zone pliée.

Le test CASS est un test standard d'évaluation de la résistance à la corrosion des surfaces d'aluminium traitées, correspondant au test accéléré à l'acide acétique et en brouillard salin d'étude du cuivre répondant à la norme ASTM 368-64 T.

Le protocole utilisé pour évaluer la résistance à la corrosion est semblable au procédé ASTM décrit en détail dans le Committee Report 1953 (Proc. Am. Soc. Test. Mat. 53, 265, 1953). On détermine le degré de corrosion en calculant le pourcentage pondéré de surface défectueuse et en lisant la valeur sur la courbe de conversion illustrée par la figure 11.

Pour réaliser l'évaluation, on détermine le pourcentage de surface défectueuse en comparant les échantillons à des tableaux standards illustrant des valeurs CASS comprises entre 0 et 10. Comme le montre la figure 11, on voit par exemple qu'une valeur

CASS de 7 correspond à un pourcentage pondéré de surface défectueuse de 0,5 et qu'une valeur de 5 correspond à un pourcentage pondéré de 2,0. Une valeur CASS de 7 est donc, en ce qui concerne le pourcentage de surface défectueuse, 4 fois supérieure à une valeur CASS de 5. Lorsqu'on désire évaluer la résistance à long terme du revêtement, on détermine les valeurs CASS après 17 heures, ce test de 17 heures constituant une évaluation très sévère.

On traite chacun des panneaux d'aluminium pendant des durées diverses avec un électrolyte constitué d'acide sulfurique et on mesure l'épaisseur du film d'oxyde à des intervalles déterminés pour des densités de courant de 1,61, 1,07, et 0,54 A/dm<sup>2</sup>. On revêt ensuite les couches d'oxyde du polymère de chlorure de vinylidène comme précédemment indiqué. Les résultats figurent dans le tableau 1 suivant :

TABIEAU 1 page 9

Comme le montrent le tableau 1 et le figure 8 qui lui correspond, dans laquelle les échantillons (●, ▲, ■) présentent de très bonnes caractéristiques d'union avec les revêtements de polymère de chlorure de vinylidène, alors que tous les autres échantillons présentent de mauvaises caractéristiques d'union, lorsqu'on atteint l'épaisseur limite du film d'oxyde pour une densité de courant particulière, l'union du revêtement de polymère de chlorure de vinylidène est très bonne. Pour les valeurs situées sur les pentes des courbes de la figure 8, on voit que le film d'oxyde n'est pas actif vis-à-vis du polymère et qu'il ne devient actif vis-à-vis du polymère que lorsque la dissolution se produit pour l'épaisseur limite du film. Les très bonnes valeurs CASS déterminées selon la courbe de la figure 11, après séjour pendant 17 heures dans l'environnement CASS sont d'au moins 8 environ.

TABLEAU 1

Expé- rience N°	Durée de traite- ment (mn)	Coulombs (A.s)	Charge surfa- cique (A.mn/dm <sup>2</sup> )	Epaisseur de l'oxyde (mm)	Adhésion du revête- ment de chlorure de vinylidène après le test CASS de 17 h
<u>Densité nominale de courant = 1,61 A/dm<sup>2</sup></u>					
1	6	540	9,69	0,00333	mauvaise
2	10	960	17,22	0,00445	"
3	35	3150	56,51	0,01600	"
4	40	3860	69,21	0,0200	"
5	50	4710	84,50	0,0235	"
6	60	5370	96,34	0,0267	"
7	66	6000	107,64	0,0302	"
8	70	6630	118,95	0,0310	très bonne
9	80	6950	124,87	0,0315	"
10	90	8330	149,09	0,0311	"
11	108	9600	172,23	0,0307	"
<u>Densité nominale de courant = 1,07 A/dm<sup>2</sup></u>					
12	30	1784	31,97	0,0089	mauvaise
13	50	2904	59,10	0,0140	"
14	60	3524	63,19	0,0173	"
15	70	4108	75,03	0,0209	"
16	80	4717	87,71	0,0222	très bonne
17	100	5989	107,64	0,0222	"
18	120	6974	124,87	0,0217	"
<u>Densité nominale de courant = 0,54 A/dm<sup>2</sup></u>					
19	30	844	15,07	0,0044	mauvaise
20	50	1402	25,19	0,0072	"
21	63	1800	32,30	0,0084	"
22	90	2551	45,74	0,0098	très bonne
23	120	3460	61,57	0,0089	"

Comme le montre la figure 8, l'épaisseur limite du film dépend de la densité de courant utilisée, les autres conditions étant égales par ailleurs. Donc, en réglant la densité de courant à une valeur particulière, on peut réaliser un film d'épaisseur

5 limite déterminée dont la surface est constituée d'un oxyde actif vis-à-vis du polymère. A cet égard, l'invention présente l'avantage de permettre d'utiliser une gamme relativement étendue de conditions d'obtention de films très minces actifs vis-à-vis des polymères, sans nécessiter des durées de traitement prolongées.

10 Pour illustrer la façon dont on peut régler l'épaisseur limite finale des films en fonction de la densité du courant et de la température, on réalise des essais sur un alliage d'aluminium de type 3003. On détermine les densités de courant pour lesquelles on peut obtenir les films d'oxyde actif vis-à-vis des polymères,

15 en établissant tout d'abord la relation logarithmique entre la température de l'électrolyte et la densité de courant minimale pour laquelle on obtient une surface active vis-à-vis des polymères ayant une épaisseur déterminée, comme illustré par les figures 9 et 10. Ensuite, pour déterminer la densité de courant optimale

20 ou maximale permise, on élève la densité de courant de la valeur minimale à la valeur correspondant à l'épaisseur limite désirée du film actif vis-à-vis des polymères. On réalise les essais sur des panneaux d'alliage d'aluminium de type 3003 polis dans de l'acide sulfurique à 15 volumes % et de l'acide phosphorique à 20

25 volumes % dans une gamme de températures relativement étendue. On nettoie les panneaux en : (1) frottant la surface avec un tampon de coton saturé d'une suspension d'oxyde de magnésium et d'eau et (2) rinçant à l'eau en frottant la surface avec un tissu de coton propre pour réaliser l'élimination complète de l'oxyde de magné-

30 sium de la surface de l'aluminium. On détermine la densité de courant minimale produisant un film actif vis-à-vis des polymères d'épaisseur limite sur une surface d'aluminium nettoyée, en élevant la densité de courant jusqu'à la valeur où on obtient un film d'oxyde actif vis-à-vis des polymères, présentant une très

35 bonne adhérence du polymère de chlorure de vinyle après 17 heures de séjour dans l'environnement CASS, le polymère étant appliqué comme décrit dans l'exemple 1. Ainsi, dans les figures 9 et 10, on ne peut obtenir une surface active vis-à-vis des polymères en dessous des lignes A et I qui correspondent aux densités

40 de courant minimales. Les résultats obtenus figurent dans les tableaux 2 et 3 suivants :



TABLEAU 2

Alliage d'aluminium 3003 et  $H_2SO_4$  à 15 % en volume

N°	Température (°C)	Densité de courant* (A/dm <sup>2</sup> )	Durée du traitement (mn)	Charge surfa- cique (A.mn/dm <sup>2</sup> )	couleur du film d'oxyde	Adhérence du chlorure de vinylidène dans l'essai CASS de 17 heures
A. Essai pour la densité de courant minimale						
24	25,56 ± 0,56	0,048	15,0	0,73	claire	très bonne
25	25,56 ± 0,56	0,043	15,0	0,65	claire	très bonne
26	25,56 ± 0,56	0,038	15,0	0,57	claire	très bonne
27	25,56 ± 0,56	0,032	20,0	0,65	claire	très bonne
28	25,56 ± 0,56	0,030	20,0	0,60	claire	mauvaise
29	25,56 ± 0,56	0,028	20,0	0,43	claire	mauvaise
30	41,4 ± 0,56	0,41	5,0	2,05	claire	très bonne
31	41,4 ± 0,56	0,24	7,0	1,66	claire	très bonne
32	41,4 ± 0,56	0,16	10,0	1,61	claire	très bonne
33	41,4 ± 0,56	0,13	10,0	1,29	claire	très bonne
34	41,4 ± 0,56	0,11	12,0	1,29	claire	très bonne
35	41,4 ± 0,56	0,086	15,0	1,29	claire	mauvaise
36	54,44 ± 0,56	0,43	5,0	2,15	claire	très bonne
37	54,44 ± 0,56	0,38	6,0	2,36	claire	très bonne
38	54,44 ± 0,56	0,34	8,0	2,76	claire	très bonne
39	54,44 ± 0,56	0,33	8,0	2,67	claire	très bonne
40	54,44 ± 0,56	0,32	7,0	2,26	claire	mauvaise
41	54,44 ± 0,56	0,30	8,0	2,41	claire	mauvaise

TABLEAU 2 (suite)

N°	Température (°C)	Densité de courant* (A/dm <sup>2</sup> )	Durée du traite- ment (mn)	Charge surfa- cique (A.mn/dm <sup>2</sup> )	Couleur du film d'oxyde	Adhérence du chlorure de vinylidène dans l'essai CASS de 17 heures
B. Densité de courant maximale						
42	25,56 $\pm$ 0,56	1,18	8,0	9,47	claire	très bonne
43	41,4 $\pm$ 0,56	4,19	2,0	8,40	claire	très bonne
44	54,44 $\pm$ 0,56	12,7	1,0	12,70	claire	très bonne
C. Densité de courant préférée pour les films minces						
45	25,56 $\pm$ 0,56	0,17	15,0	2,58	irisée	très bonne
46	25,56 $\pm$ 0,56	0,12	11,0	1,30	irisée	très bonne
47	25,56 $\pm$ 0,56	0,11	6,0	0,65	légèrement irisée	très bonne
48	25,56 $\pm$ 0,56	0,097	10,0	0,97	claire	très bonne
49	25,56 $\pm$ 0,56	0,091	10,0	0,91	claire	très bonne
50	25,56 $\pm$ 0,56	0,048	20,0	0,108	claire	très bonne
51	25,56 $\pm$ 0,56	0,045	8,0	0,37	claire	mauvaise
52	41,4 $\pm$ 0,56	0,75	2,5	1,88	irisée	très bonne
53	41,4 $\pm$ 0,56	0,54	3,5	1,88	irisée	très bonne
54	41,4 $\pm$ 0,56	0,38	1,8	1,88	légèrement irisée	très bonne
55	41,4 $\pm$ 0,56	0,24	5,0	1,18	claire	très bonne
56	41,4 $\pm$ 0,56	0,20	3,0	0,61	claire	très bonne
57	55,44 $\pm$ 0,56	3,39	0,8	2,54	irisée	mauvaise
58	55,44 $\pm$ 0,56	0,113	1,8	2,05	légèrement irisée	très bonne
59	55,44 $\pm$ 0,56	0,108	1,7	1,82	claire	très bonne

\* Densité de courant constante.

TABLEAU 3

Alliage d'aluminium 3003 et acide phosphorique à 20% en volume

N°	Température (°C)	Densité de courant* (A/dm <sup>2</sup> )	Durée du traitement (mn)	Charge surfa- cique (A.mn/dm <sup>2</sup> )	couleur du film d'oxyde	Adhérence du chlorure de vinylidène dans l'essai CASS de 17 h
----	---------------------	---	--------------------------------	--	-------------------------------	---

## A. Essai pour la densité de courant minimale

60	27,78 ± 0,56	0,26	10,0	2,58	claire	très bonne
61	27,78 ± 0,56	0,24	10,0	2,37	claire	bonne
62	27,78 ± 0,56	0,23	10,0	2,26	claire	mauvaise
63	27,78 ± 0,56	0,22	10,0	2,15	claire	mauvaise
64	36,11 ± 0,56	0,58	4,0	2,33	claire	très bonne
65	36,11 ± 0,56	0,56	4,0	2,24	claire	bonne
66	36,11 ± 0,56	0,54	4,0	2,15	claire	assez bonne
67	36,11 ± 0,56	0,52	4,0	2,10	claire	mauvaise
68	36,11 ± 0,56	0,50	5,0	2,48	claire	mauvaise
69	36,11 ± 0,56	0,47	5,0	2,37	claire	mauvaise
70	52,78 ± 0,56	3,01	0,8	2,41	claire	très bonne
71	52,78 ± 0,56	2,91	0,8	2,33	claire	très bonne
72	52,78 ± 0,56	2,80	0,8	2,34	claire	très bonne
73	52,78 ± 0,56	2,69	1,5	4,04	claire	mauvaise
74	52,78 ± 0,56	2,58	0,8	2,07	claire	mauvaise
75	52,78 ± 0,56	2,37	0,9	2,13	claire	mauvaise

## B. Densité de courant maximale

76	27,78 ± 0,56	8,83	1,5	13,2	claire	très bonne
77	36,11 ± 0,56	19,9	1,0	19,9	claire	très bonne
78	52,78 ± 0,56	99,0	0,75	74,3	claire	très bonne

TABLEAU 3 (suite)

N°	Température (°C)	densité de courant (A/dm <sup>2</sup> )	Durée du traitement (mn)	charge surfa- cique (A.mn/dm <sup>2</sup> )	couleur du film d'oxyde	Adhérence du chlorure de vinylidène dans l'essai CASS de 17 h
C. Densité de courant préférée pour les films minces						
79	27,78 ± 0,56	0,59	4,0	2,37	irisée	très bonne
80	27,78 ± 0,56	0,53	4,5	2,37	irisée	très bonne
81	27,78 ± 0,56	0,404	5,0	2,02	légèrement irisée	très bonne
82	27,78 ± 0,56	0,98	5,0	1,99	claire	très bonne
83	27,78 ± 0,56	3,77	5,0	1,88	claire	très bonne
84	36,11 ± 0,56	1,51	2,0	3,01	irisée	très bonne
85	36,11 ± 0,56	1,21	2,0	2,41	irisée	très bonne
86	36,11 ± 0,56	0,92	3,0	2,76	légèrement irisée	très bonne
87	36,11 ± 0,56	0,87	3,0	2,62	claire	très bonne
88	36,11 ± 0,56	0,48	5,0	2,42	claire	très bonne
89	52,78 ± 0,56	0,62	0,3	1,87	irisée	très bonne
90	52,78 ± 0,56	0,56	0,4	2,23	légèrement irisée	très bonne
91	52,78 ± 0,56	0,49	0,4	0,198	légèrement irisée	très bonne
92	52,78 ± 0,56	0,47	0,4	0,189	claire	très bonne

\* Densité de courant constante.

Comm le montrent les figures 9 (acide sulfurique) et 10 (acide phosphorique), la densité de courant permettant d'obtenir un film d'oxyde d'épaisseur limite à surface active vis-à-vis des polymères varie de façon logarithmique avec la température, de sorte qu plus la température est élevée, et plus la densité d courant minimale nécessaire à l'obtention d'un film d'épaisseur limite à surface active vis-à-vis des polymères est élevée. Pour l'alliage d'aluminium 3003, le minimum correspond sur la figure 9 (acide sulfurique) à la ligne AB, tandis que la valeur maximale désirable correspond à la ligne DC, les valeurs de la ligne DC pour une température choisie étant environ égales à 37 fois les valeurs minimales de la ligne AB. La gamme préférée est délimitée par la surface ABHG, les valeurs sur la ligne GH pour une température donnée étant égales à environ 7 fois les valeurs minimales de la ligne AB. Une densité de courant préférée pour obtenir des films d'oxyde actifs vis-à-vis des polymères, très minces et clairs, sur l'alliage d'aluminium 3003, correspond à la zone ABFE, les valeurs de la ligne EF pour une température choisie étant égales à environ 3,5 fois les densités de courant minimales de la ligne AB. Il convient de noter que dans la figure 9, la densité de courant préférée est égale au dixième seulement de la densité de courant normalement utilisée pour réaliser l'anodisation classique à 20°C et que la densité de courant maximale est d'environ 1/3.

Dans le cas de la figure 10, où l'électrolyte est l'acid phosphorique, on obtient des résultats semblables, mais avec une gamme différente des densités de courant. Les densités de courant minimales correspondent à la ligne IJ, les valeurs maximales préférées correspondant à la ligne LK, les valeurs pour une température choisie sur la ligne LK étant égales à environ 37 fois celles correspondant aux valeurs minimales de la ligne IJ. La gamme préférée correspond à la zone IJPO, les valeurs de la ligne OP pour une température choisie étant égales à environ 7 fois les valeurs minimales de la ligne IJ. Les valeurs de courant préférées pour obtenir des films actifs vis-à-vis des polymères, très minces et clairs sur l'alliage d'aluminium 3003 correspondent à la zone IJNM, les valeurs de la ligne MN pour une température choisie étant égales à environ 1,7 fois les valeurs minimales de la ligne IJ. La concentration préférée de l'acide phosphorique peut être comprise entre environ 10 et 30 volumes %.

Le courant minimal peut varier selon l'alliage d'aluminium particulier. Cependant, quelle que soit la densité de courant minimale, la densité de courant utilisable peut, de façon générale, aller jusqu'à 37 fois la valeur minimale et la densité de courant préféré peut aller jusqu'à 7 fois la valeur minimale.

Un avantage de l'utilisation de films minces et clairs actifs vis-à-vis des polymères est qu'on peut obtenir un caractère réfléchissant en appliquant des polymères transparents générateurs de films à la surface, en obtenant une très bonne adhérence.

#### 10 Mécanisme de formation de la couche d'oxyde active vis-à-vis des polymères.

Pour comprendre le mécanisme de la formation de la couche active vis-à-vis des polymères, il convient de définir les termes "épaisseur limite ou maximale du film", "vitesse de formation de l'oxyde" et "vitesse de dissolution de l'oxyde".

L'épaisseur limite du film est l'épaisseur maximale de l'oxyde qu'on peut obtenir sur l'aluminium pendant l'anodisation pour une densité de courant particulière. Dans toutes les conditions d'anodisation, les films peuvent atteindre une épaisseur limite maximale à un certain moment, puis commencer à diminuer d'épaisseur. Selon certains observateurs, cette diminution de l'épaisseur du film est due à une augmentation de la résistance des films d'oxyde qui deviennent plus épais et à la formation de chaleur à l'interface électrolyte-oxyde qui accélère la dissolution du film d'oxyde au point que la vitesse de dissolution soit supérieure à la vitesse de formation de l'oxyde.

La vitesse de formation de l'oxyde est la vitesse de formation électrochimique de la couche d'oxyde à l'interface aluminium-oxyde d'aluminium. Pour un rendement en courant de 100%, on peut calculer la vitesse de formation de l'oxyde en appliquant la loi de Faraday sur l'électrolyse qui indique que 96 500 coulombs (ampère-secondes) sont nécessaires pour former un équivalent pondéral d'oxyde par phénomène électrochimique.

La vitesse de dissolution de l'oxyde est la vitesse de dissolution du film d'oxyde à l'interface oxyde-électrolyte. Ce paramètre est déterminé expérimentalement car il dépend de diverses variantes.

On peut produire des films d'épaisseur limite minces en modifiant les conditions opératoires de la façon suivante :

Variable	effet sur l'épaisseur du film
Augmentation de la température	diminution
5 Augmentation de la concentration en électrolyte	diminution
Augmentation de l'effet dissolvant de l'électrolyte	diminution
Augmentation de la densité de courant	augmentation
Interruption du courant	diminution
10 Augmentation de l'agitation de la solution	diminution

En ce qui concerne la production de films actifs vis-à-vis des polymères, il semble que la dissolution de l'oxyde qui se produit pendant la formation du film limite, écrase les mailles d'oxyde qui sont à un potentiel de polarisation anodique, si bien qu'il se forme un réseau cristallin présentant des défauts comportant des centres chargés. La structure d'oxyde obtenue présente une affinité vis-à-vis des polymères et est conductrice de l'électricité.

20 On détermine la conductivité électrique du film d'oxyde actif vis-à-vis des polymères, en particulier des films minces dont l'épaisseur est inférieure ou égale à environ 0,76  $\mu\text{m}$ , en plaçant sur la surface une tige de cuivre poli de 2,54 cm de diamètre et pesant 347 g et en exerçant un potentiel de 20 V à travers le film d'oxyde anodique. Les films d'oxyde actifs vis-à-vis des polymères ne provoquent qu'une chute de tension de 40 à 200 mV pour 650 mA. Dans le cas des films pratiquement non conducteurs, on observe un courant inférieur à 10 mA lorsqu'on exerce une tension de 20 V.

30 La vitesse de dissolution de l'oxyde qu'on détermine expérimentalement dépend de la nature et de la concentration de l'électrolyte, de la température de la solution et de l'agitation éventuelle. Ainsi, bien que la vitesse de dissolution puisse varier avec la composition de l'électrolyte, comme précédemment  
35 indiqué, on peut déterminer expérimentalement ce paramètre pour chaque composition, en fonction de l'alliage d'aluminium à anodiser.

Comme précédemment indiqué, on préfère dans la pratique du procédé de l'invention, que l'anodisation produise un film d'  
40 épaisseur limite, car l'épaisseur limite du film n'est pratiquement pas modifiée par la présence d'inhibiteurs dans la solution

d'anodisation.

Comme on obtient la surface active vis-à-vis des polymères pour le film d'épaisseur limite, en réalisant pratiquement un équilibre entre la vitesse de formation et la vitesse de dissolution de l'oxyde, il est souhaitable que la vitesse de dissolution, pendant le traitement superficiel, ne soit pas supérieure à la vitesse de formation au point que la couche d'oxyde initialement formée à la surface soit totalement éliminée. Ceci pourrait se produire dans un système en continu, si la température et/ou l'agitation de la solution par rapport à la surface à traiter empêchaient par une érosion excessive la formation de l'oxyde. Donc, la vitesse relative entre la solution et l'élément d'aluminium doit être aussi proche que possible de zéro, bien que ceci ne soit pas indispensable si l'on évite l'érosion de la surface de l'oxyde.

Les exemples additionnels suivants illustrent divers modes de réalisation de l'invention.

#### Exemple 2

L'acide sulfurique constitue un exemple classique d'électrolyte d'anodisation acide qu'on utilise à des concentrations de 5 à 30 % en volume, par exemple de 10 à 25 % en volume, avec des densités de courant de 1,07 à 2,69 A/dm<sup>2</sup> à des températures relativement faibles de 15,5 à 26,5°C. Ces conditions permettent d'obtenir en pratique courante, un oxyde dense et dur. Cependant, cet oxyde n'est pas actif vis-à-vis des polymères, bien qu'il permette une certaine union mécanique.

Pour réaliser une surface active vis-à-vis des polymères en utilisant l'acide sulfurique, on nettoie préalablement un panneau d'aluminium poli (alliage 3003) mesurant 15 x 150 mm et épais de 1,600 mm. (1) par dégraissage à la vapeur dans le trichloroéthylène, (2) par trempage dans une solution de nettoyage alcaline (agent de nettoyage alcalin inhibé renfermant des sels alcalins basiques, des agents tensio-actifs et des agents émulsifiants) pendant 90 secondes à 79,5°C, (3) par rinçage à l'eau pendant 60 secondes à 49°C, (4) <sup>par</sup> trempage dans une solution acide renfermant 50 % en volume d'acide nitrique pendant 15 secondes, et (5) par rinçage à l'eau pendant 30 secondes à environ 25,5°C. On plonge ensuite le panneau nettoyé dans une solution d'acide sulfurique à 15 % en volume à 54,5°C et on le soumet à une anodisation avec une densité de courant de 1,13 A/dm<sup>2</sup> pendant 1,8 minute avec une



tension continue de 2,4 V. Ensuite, on retire le panneau, on le rince à l'eau à 24,5°C et on le sèche avec un courant d'air à 25,5°C. Comme le montre la figure 9, la densité de courant est située dans la gamme préférée.

5 Le traitement ci-dessus fournit une surface active vis-à-vis des polymères, qui est également nettement conductrice de l'électricité.

Après le traitement, on trempe le panneau comportant la couche active vis-à-vis des polymères, dans une solution de chlorure de vinylidène et de tétrahydrofuranne renfermant 60 g/l de chlorure de vinylidène, pendant environ 3 secondes pour obtenir une couche de revêtement épaisse de 5,08  $\mu\text{m}$  qu'on sèche à l'air à 25,5°C. La zone revêtue, en l'absence de cuisson, présente une très bonne adhésion lorsqu'on plie le panneau sur lui-même à 180°  
10 et qu'on le soumet au test d'arrachement par traction sur le bord plié avec un ruban adhésif ou "Scotch" qu'on applique à la surface du revêtement. Pour montrer que l'adhésion est supérieure à une simple adhésion mécanique, on soumet le panneau à l'essai CASS pendant 17 heures, puis on réalise les tests de pliage et  
15 d'arrachement sur d'autres portions du panneau. Le panneau après le test CASS, présente une très bonne adhésion et la valeur CASS est d'au moins 8 environ.

Des essais ont montré que le comportement des électrolytes est affecté par divers paramètres. Par exemple, les électrolytes  
25 se comportent différemment pour des températures et des densités de courant diverses. Par exemple, l'acide sulfurique permet d'obtenir une très bonne adhésion après le test CASS lorsqu'on réalise la couche active vis-à-vis des polymères à 75,5°C pour une durée de traitement de 7,5 minutes avec une densité du courant de 6,45  $\text{A}/\text{dm}^2$  à 48,4  $\text{A-mn}/\text{dm}^2$ . Cependant, lorsqu'on traite le  
30 panneau d'aluminium à 49°C pendant la même durée (7,5 minutes) avec une densité de courant de 6,45  $\text{A}/\text{dm}^2$  (48,4  $\text{A-mn}/\text{dm}^2$ ), l'adhérence du revêtement de chlorure de vinylidène est mauvaise après le test CASS, bien que l'adhérence apparaisse très bonne  
35 avant ce test. En abaissant la température à 49°C, la durée de traitement est insuffisante pour obtenir le film d'épaisseur limite et la surface vis-à-vis des polymères. Cependant, la durée de traitement de 7,5 minutes est suffisante à 75,5°C.

L'acide phosphorique donne de bons résultats dans une gamme  
40 relativement étendue de températures, par exemple 16 à 43°C et

plus, et dans une gamme de concentration de 5 à plus de 20% en volume. Une solution d'acide phosphorique à 15% en volume donne d'excellents résultats lorsqu'on revêt un panneau d'alliage 3003 (nettoyé comme dans l'exemple 1) avec du chlorure de vinylidène, avant et après le test CASS de 17 heures.

Une solution d'électrolyte renfermant 3,8 % en poids de carbonate de sodium donne de très bons résultats à une température de 40°C pour 1,93 A/dm<sup>2</sup> (48,4 A-mn/dm<sup>2</sup>) avec du chlorure de vinylidène (durée de traitement 25 minutes). Cependant, on obtient de mauvais résultats à 27°C et 1,07 A/dm<sup>2</sup> pour une durée de traitement de 45 minutes (48,4 A-mn/dm<sup>2</sup>) avant et après le test CASS, du fait que la durée de traitement est insuffisante pour former le film d'épaisseur limite et la surface active vis-à-vis du polymère.

Dans le cas d'une solution d'électrolyte renfermant 10 % en poids d'acide oxalique, on obtient une très bonne adhésion du chlorure de vinylidène pour des températures comprises entre 54,5 et 60,5°C, une densité de courant d'environ 2,90 à 3,66 A/dm<sup>2</sup> (48 A-mn/dm<sup>2</sup>) tandis qu'on obtient une mauvaise adhésion à 5,4 A/dm<sup>2</sup> (48,4 A-mn/dm<sup>2</sup>) à 25°C et avec 3,76 A/dm<sup>2</sup> (48,4 A-mn/dm<sup>2</sup>) à 46°C.

De façon semblable, on obtient de très bons résultats avec des solutions d'acide chromique (par exemple à 5% en poids) à des températures comprises entre 65,5 et 76,5°C pour des densités de courant de 4,09 à 7,53 A/dm<sup>2</sup> (48,4 A-mn/dm<sup>2</sup>) avant et après le test CASS de 17 heures avec le chlorure de vinylidène en obtenant de mauvais résultats à 0,43 A/dm<sup>2</sup> (48,4 A-mn/dm<sup>2</sup>) à 26,5°C.

Les mauvais résultats ci-dessus sont dus au fait que la durée d'anodisation est insuffisante pour qu'on atteigne l'épaisseur limite du film et la surface active vis-à-vis des polymères correspondante.

Comme des durées de traitement brèves et des films minces sont particulièrement souhaitables dans un procédé industriel continu, on préfère un électrolyte renfermant de l'acide phosphorique.

### Exemple 3

Comme précédemment indiqué, lorsque la vitesse de dissolution de l'oxyde d'aluminium est supérieure à la vitesse de formation, on ne peut obtenir une surface d'oxyde active vis-à-vis

des polymères. Ceci est illustré par l'expérience suivante.

On nettoie comme décrit dans l'exemple 2, un panneau d'alliage d'aluminium 3003 poli mesurant 50 x 150 mm, puis on le traite par anodisation dans un électrolyte constitué d'une solution à 20 % en volume d'acide phosphorique à 53°C et 2,58 A/dm<sup>2</sup> pendant 0,8 minute. On applique alors comme dans l'exemple 2, un revêtement de chlorure de vinylidène, et on détermine les propriétés du panneau avant et après le test CASS de 17 heures. Par suite de la vitesse de dissolution assez élevée, on n'obtient pas une surface active vis-à-vis des polymères, si bien que le revêtement appliqué de chlorure de vinylidène présente une mauvaise union avant et après le test CASS. Cependant, pour 3,01 A/dm<sup>2</sup> pendant 0,8 minute, on obtient une très bonne adhérence après l'essai CASS de 17 heures.

De façon semblable, on étudie deux échantillons du même alliage à 27,5°C en anodisant un dans l'acide phosphorique à 20 % pendant 10 minutes à 0,21 A/dm<sup>2</sup> et l'autre pendant 10 minutes à 0,26 A/dm<sup>2</sup>. Le second échantillon présente une surface active vis-à-vis des polymères, présentant une très bonne adhérence au chlorure de vinylidène après l'essai CASS de 17 heures. L'échantillon correspondant à la densité de courant la plus faible présente une vitesse de dissolution excessive et ne permet pas d'obtenir un revêtement adhérent.

Les valeurs des tableaux 2 et 3 illustrent le traitement par un système électrolytique constitué par exemple d'acide phosphorique ou d'acide sulfurique, par réglage de la densité du courant et de la température, de façon à éviter une vitesse de dissolution excessive et atteindre l'épaisseur limite du film pour laquelle on obtient un équilibre entre la vitesse de formation et la vitesse de dissolution pour former une surface active vis-à-vis des polymères.

#### Exemple 4

Cet exemple montre comment on peut transformer un élément d'aluminium anodisé de façon classique en une surface active vis-à-vis des polymères.

Pour transformer la surface d'un élément oxydé de façon classique en une surface active vis-à-vis des polymères, on nettoie un panneau d'alliage d'aluminium 5557 poli mesurant 100 x 150 mm, comme décrit dans l'exemple 2 et on l'anodise de façon classique dans un électrolyte constitué d'acide sulfurique à 15%

en volume pendant 15 minutes avec une densité de courant de  $1,72 \text{ A/dm}^2$  à  $24^\circ\text{C}$ . Ce traitement forme une couche d'oxyde dur et dense ayant un caractère réfléchissant important. Après rinçage à l'eau et séchage dans un courant d'air à  $25,5^\circ\text{C}$ , on découpe le

5 panneau en deux échantillons mesurant  $50 \times 150 \text{ mm}$ . On revêt un des échantillons comportant la couche d'oxyde dense et dure, de chlorure de vinylidène, en opérant comme dans l'exemple 2, en obtenant un revêtement non adhérent qu'il est facile de séparer.

On traite par anodisation l'autre échantillon comportant

10 la couche d'oxyde dure, dans une solution à 15% en volume d'acide phosphorique pendant 2 minutes, à  $2,15 \text{ A/dm}^2$  à la température de  $43^\circ\text{C}$ , ce qui modifie l'oxyde par dissolution partielle en formant une surface active vis-à-vis des polymères. Après rinçage à l'eau et séchage dans un courant d'air à  $25,5^\circ\text{C}$ , on applique au

15 panneau un revêtement de chlorure de vinylidène comme dans l'exemple 2. Le revêtement de polymère présente une excellente adhésion avant et après le test CASS de 17 heures.

Selon l'invention, on considère qu'un revêtement de polymère est bon, lorsqu'il présente une valeur dans l'essai CASS de 17

20 heures égale à au moins 7.

#### Exemple 5

Cet exemple a pour but de montrer le spectre étendu de matières polymères qu'on peut faire adhérer à l'aluminium selon l'invention. On nettoie, comme dans l'exemple 2, un panneau d'

25 alliage d'aluminium 3003 mesurant  $50 \times 150 \text{ mm}$  et on le soumet à un traitement anodique dans une solution d'acide phosphorique à 15% en volume pendant 5 minutes à  $43^\circ\text{C}$  avec une densité de courant de  $1,93 \text{ A/dm}^2$ , pour former une couche d'oxyde d'épaisseur limite dont la surface est active vis-à-vis des polymères. Les

30 composés étudiés et les résultats obtenus figurent dans les tableaux 4 et 5 suivants.

TABLEAU 4

Essai N°	Polymère	Solvant	Concentra- tion du polymère (% pondé- ral)	Mode d'appli- cation	Conditions de séchage
1A	Chlorure de polyvinylidène	Tétrahydrofuranne	6	Trempe	Cuisson 5 mn à 180°C
2A	Chlorure de polyvinylidène	Tétrahydrofuranne	6	Trempe	Séchage à l'air à 25,6 °C
3A	Chlorure de polyvinylidène	Dispersion aqueuse	20	Trempe	Cuisson à 180° C
4A	Chlorure de polyvinylidène	Diméthylformamide	6,7	Trempe	Séchage à l'air à 25,6 °C Cuisson 1 h à 150°C
5A	Résine époxyde	MIBC/xylène/toluène (a)	27	Trempe	Cuisson 1 h 30 à 100° C
6A	Résine de silicone	Toluène/isopropylamine/ xylène	12,5	Trempe	Séchage à l'air à 25,6 ° C
7A	Résine acrylique	Toluène	20	Trempe	Cuisson à l'air à 65° C
8A	Résine acrylique	Toluène	20	Trempe	Séchage à l'air à 25,6 ° C
9A	Polyuréthane	Tétrahydrofuranne	10	Trempe	Cuisson 1 h à 65° C
10A	Polyuréthane	Tétrahydrofuranne	10	Trempe	Séchage à l'air à 25,6° C
11A	Polyuréthane	Acétate de cellosolve/ toluène	18,6	Trempe	Cuisson 1 h à 100° C
12A	Polycarbonate	Chlorure de méthylène	10	Trempe	Cuisson 1 h à 65° C
13A	Polycarbonate	Chlorure de méthylène	11	Trempe	Séchage à l'air à 25,6° C
14A	Tétrafluoroéthylène	Dispersion aqueuse	30	Trempe	Cuisson 15 mn à 482° C
15A	Polyimide	Diméthylformamide	20	Trempe	Cuisson 30 mn à 149° C puis 2 mn à 315,5° C

(a) MIBC = méthylisobutylcétone

TABLEAU 5

Essai N°	Epaisseur du polymère (mm)	Caractéristiques comparées de l'union superficielle des surfaces préparées selon l'invention (b)	
		Adhésion avant le test CASS	Adhésion après le test CASS de 56 heures
1A	0,00381	très bonne	très bonne
2A	0,00381	très bonne	très bonne
3A	0,01524	très bonne	très bonne
4A	0,01524	très bonne	très bonne
5A	0,00254	très bonne	très bonne
6A	0,00254	très bonne	très bonne
7A	< 0,0254	très bonne	très bonne
8A	< 0,0254	très bonne	très bonne
9A	< 0,0254	très bonne	très bonne
10A	< 0,0254	très bonne	très bonne
11A	< 0,0254	très bonne	très bonne
12A	< 0,0254	très bonne	très bonne
13A	< 0,0254	très bonne	très bonne
14A	< 0,0254	très bonne	très bonne
15A	< 0,0254	très bonne	très bonne

(b) panneau d'alliage d'aluminium 3003 mesurant 50 x 150 mm, nettoyé comme indiqué dans l'exemple 1 et ayant reçu un traitement anodique avec un électrolyte constitué d'acide phosphorique à 15 % en volume pendant 5 minutes à 43°C avec une densité de courant de 1,93 A/dm<sup>2</sup>.

Les résultats des tableaux 4 et 5 montrent l'aptitud générale des surfaces actives vis-à-vis des polymères réalisées selon l'invention à former une excellente adhérence avec une gamme étendu de polymères, même après le test CASS de 56 heures. Il convient de noter que même le tétrafluoroéthylène qui est le polymère le plus difficile à unir à un substrat, adhère de façon excellente à la surface active vis-à-vis des polymères.

#### Exemple 6

Cet exemple a pour but de montrer que l'invention s'applique à une gamme étendue de produits en alliage d'aluminium.

On nettoie comme dans l'exemple 2, des panneaux polis correspondant à une gamme étendue d'alliages figurant dans le tableau 6, puis on les soumet à un traitement anodique dans de l'acide phosphorique à 15% en volume à 43°C avec 2,15 A/dm<sup>2</sup> pendant 5 minutes. Ensuite, on applique un revêtement de chlorure de vinylidène, comme décrit dans l'exemple 2, et on étudie les panneaux revêtus après 17 heures d'exposition à l'environnement CASS. On constate que tous les alliages étudiés apportent une très bonne adhésion.

20

TABLEAU 6 page 26

#### Exemple 7

Des essais ont montré que la surface active vis-à-vis des polymères est stable à chaud à des températures relativement élevées, sans perdre pratiquement ses caractéristiques. On soumet à un prétraitement, comme dans l'exemple 2, un panneau d'alliage 3003 mesurant 100 x 150 mm, puis on y réalise une surface active vis-à-vis des polymères, par traitement anodique dans une solution à 15% en volume d'acide phosphorique à 43°C avec 1,72 A/dm<sup>2</sup> pendant 5 minutes. Après rinçage à l'eau et séchage dans un courant d'air à 25,5°C, on étudie la conductivité électrique de la surface active vis-à-vis des polymères, en plaçant l'extrémité d'une tige de cuivre polie de 2,54 cm de diamètre et pesant 347g, sur la surface et en exerçant une tension de 20 V à travers la couche à surface active vis-à-vis des polymères. On constate une chute de tension de 70 mV à 650mA, ce qui indique que la surface active vis-à-vis des polymères est nettement conductrice de l'électricité.

35

TABLEAU 6

Caractéristiques d'union de l'aluminium et des alliages  
d'aluminium (a) après traitement

Elément	Taille des échan- tillons (mm)	Adhésion du revêtement du chlo- rure de vinylidène (b) après 17 heures d'exposition CASS
Pur du commerce	25,4 x 152	très bonne
Alliage 1100	50,8 x 152	très bonne
Alliage 2014	76,2 x 102	très bonne
Alliage 2025	50,8 x 152	très bonne
Alliage 3003	50,8 x 152	très bonne
Alliage 5005	50,8 x 152	très bonne
Alliage 5255	76,2 x 102	très bonne
Alliage 5456	76,2 x 102	très bonne
Alliage 5557	50,8 x 152	très bonne
Alliage 5657	76,2 x 102	très bonne
Alliage 6061	50,8 x 152	très bonne
Alliage 6063	50,8 x 152	très bonne
Alliage 7075	50,8 x 152	très bonne

(a) On nettoie les panneaux et on les trempe dans l'acide, comme indiqué dans l'exemple 2, avant de les soumettre à un traitement anodique pendant 5 minutes dans une solution d'acide phosphorique à 15% en volume à 43°C avec une densité de courant de 2,15 A/dm<sup>2</sup>.

(b) On revêt les panneaux, comme indiqué dans l'exemple 2.



On chauffe ensuite le panneau dans l'air à 538°C pendant 2 heures. Après refroidissement, on constate que la conductivité électrique n'est pas modifiée. On revêt ensuite le panneau d chlorur de vinylidène, comme dans l'exemple 2, en constatant une excellente adhérence au substrat d'aluminium après l'essai CASS de 17 heures.

Une solution et un procédé de nettoyage particulièrement appropriés pour réaliser une surface de dépôt par anodisation électrolytique permettant d'obtenir la structure active vis-à-vis des polymères vont maintenant être décrits.

On trempe le panneau, qui peut ou non avoir été dégraissé à la vapeur, dans une solution renfermant les ingrédients suivants :

Composé chimique	Pourcentage pondéral total du sel	Concentration de la solution (g/l)
Phosphate trisodique	19,8	60
Carbonate de potassium	13,6	41
Chromate de potassium	66,6	20

On trempe le panneau dans la solution ci-dessus pendant 1 à 3 minutes entre 76,5 et 79,5°C. On rince ensuite le panneau pendant environ 60 secondes à 49°C, puis on le soumet au traitement anodique suivant, par exemple dans une solution à 20 % en volume d'acide phosphorique. La densité de courant préférée est juste inférieure à celle produisant un film d'oxyde irisé avec une charge surfacique d'environ 2,15 A-mn/dm<sup>2</sup>. On maintient l'électrolyte à 43°C et la durée de traitement est d'environ 15 à 30 secondes. Après le traitement d'anodisation, on retire le panneau, on le rince à l'eau à environ 25,5°C et on le sèche avec un courant d'air à environ 25,5°C avant d'appliquer un revêtement de polymère.

Un autre procédé de nettoyage des panneaux d'aluminium consiste à utiliser une suspension d'oxyde de magnésium. Un exemple illustratif du procédé de production d'un revêtement de polytétrafluoroéthylène (Teflon) figure dans l'exemple suivant.

#### Exemple 8

On nettoie un panneau d'alliage d'aluminium 1100 poli mesurant 50 x 150 mm et épais de 1,65 mm, en (1) frottant la surface avec un tampon de coton saturé de suspension d'oxyde de magnésium et d'eau et (2) rinçant à l'eau en frottant la surface avec un tissu de coton propre pour éliminer complètement l'oxyde de ma-

gnésium de la surface d'aluminium. Après nettoyage, on traite le panneau par anodisation dans une solution à 12% en volume d'acide sulfurique à environ  $0,21 \text{ A/dm}^2$  pendant une durée de 10 minutes ( $2,15 \text{ A-mn/dm}^2$ ) en maintenant la température de l'électrolyte à environ  $43^\circ\text{C}$ . On calcule ce traitement, de façon à obtenir un film d'oxyde actif vis-à-vis des polymères, épais d'environ  $0,51 \mu\text{m}$ . Après traitement anodique, on retire le panneau, on le lave à l'eau et on le sèche dans un courant d'air à  $25,5^\circ\text{C}$ . On applique le revêtement de polytétrafluoroéthylène à la surface en (1) trempant le panneau traité dans une dispersion aqueuse à 45% de tétrafluoroéthylène pendant environ 15 secondes, puis en le retirant lentement pour réaliser un film humide mince, (2) séchant le film à  $85^\circ\text{C}$  dans l'air, (3) cuisant le film séché à  $190,5^\circ\text{C}$  pendant 3 minutes pour volatiliser les agents mouillants présents et (4) fondant le film par cuisson à  $388^\circ\text{C}$  pendant 3 minutes pour obtenir un revêtement de Teflon fortement fixé.

On détermine l'adhésion du revêtement, en réalisant sur la surface revêtue une série d'entailles croisées, écartées de 1,2 mm et traversant l'épaisseur du revêtement, puis en essayant d'arracher la surface incisée après application d'un ruban "Scotch". Le revêtement ne s'arrache pas, ce qui montre qu'il est fortement uni à la surface d'aluminium par la surface d'oxyde active vis-à-vis des polymères.

On peut citer comme exemples de compositions de bain aqueux acide d'électrolyte :

- (A) une solution d'acide phosphorique à 5 à 30% en volume, par exemple à 10 à 25% en volume ;
- (B) une solution d'acide sulfurique à 5 à 30% en volume, par exemple à 10 à 25% en volume ;
- (C) une solution d'acide oxalique ayant une concentration comprise entre 1% en poids et la saturation ; et
- (D) une solution d'acide chromique ayant une concentration de 1% à 25% en poids.

En ce qui concerne les électrolytes précédemment indiqués, de façon générale, plus la température est élevée, plus la densité de courant nécessaire pour réaliser la formation de l'oxyde actif vis-à-vis des polymères est élevée et plus la durée de traitement est brève. Dans tous les cas, pour un alliage particulier, la durée utilisée dans chaque cas particulier d'électrolyte, de composition, etc. doit être suffisante pour réaliser la

dissolution partiell de l'oxyde anodique.

L'invention s'appliqu particulièrement à un traitement continu dans lequel la solution et l'élément à traiter se déplacent l'un par rapport à l'autre et utilisant un appareil réalisant in situ (1) l'élimination de la couche d'oxyde naturel de l'élément d'aluminium en formant ainsi une surface d'aluminium propre et (2) la formation d'une couche d'oxyde actif vis-à-vis des polymères. Le procédé continu présente l'avantage de permettre d'obtenir un équilibre contrôlé qu'on maintient en choisissant la densité de courant correspondant à un film mince actif vis-à-vis des polymères pour une durée minimale.

La figure 1 illustre un mode de réalisation d'un procédé et de l'appareil de l'invention pour réaliser le traitement continu en grande série de tiges, de bandes ou de feuilles d'aluminium 10, se déplaçant de la gauche vers le droite. Les stades de mise à nu et d'oxydation précédemment indiqués se produisent en un poste unique 11, après lequel on rince à l'eau l'aluminium oxydé en 12 et on le sèche à l'air en 13 avant d'appliquer le polymère en 14 et de réaliser le stade de chauffage au four (s'il est nécessaire) en 15. En général, le traitement de l'aluminium réalisé en 12 utilise un système de circulation continue d'électrolyte comportant un élément d'écoulement ou électrode à tête de pulvérisation 16 placée au-dessus de l'aluminium et le recouvrant d l'électrolyte ; un collecteur 17 recueillant l'électrolyte après contact avec l'aluminium et un circuit en trait discontinu 18 comportant une pompe 19 qui correspond à un système de circulation. De préférence, l'électrode 16 est une cathode et l'aluminium 10 est une anode comme l'indiquent les légendes de polarisation de l'électrode 16 et du balai venant au contact de l'aluminium 20. L'élément d'aluminium peut être fixe et l'électrolyte peut être dirigé contre lui à un débit relativement important.

Le dispositif de traitement 11 est représenté plus en détail par les figures 2 et 3 qui montrent une barre d'aluminium 10 qui avance en continu de la droite vers la gauche. Lors de son passage à travers le dispositif 11, l'aluminium 10 est guidé par des rouleaux supports espacés 21-22 qui peuvent être entraînés en continu par le dispositif 23. Les rouleaux 21-22 sont montés sur des roulements (de façon non représentée) et ont de préférence des tailles permettant une immersion partielle constante dans l'électrolyte pour un niveau normal de l'électrolyte dans le col-

lecteur 17. Le collecteur 17 peut être une cuve rectangulaire comportant une évacuation centrale 24 ayant un orifice 25 permettant de maintenir un niveau approprié de l'électrolyte 26 dans le collecteur 17 ; un filtre 27 épure l'électrolyte avant qu'il  
5 retourne dans un réservoir 28 à partir duquel la pompe 19 recycle l'électrolyte purifié.

La figure 3 montre l'électrode à pulvérisation 16, sous forme d'une boîte rectangulaire pratiquement fermée ayant une largeur  $W$  supérieure à la largeur effective  $W'$  de l'aluminium 10 à traiter et dont la longueur  $L$  est pratiquement disposée selon le trajet de l'aluminium 10 et est en une position centrale entre les rouleaux 21 et 22. Le fond 29 de la tête 16 est percé de petits trous ou d'orifices semblables dont la surface ouverte 29 est choisie de préférence de telle sorte que pour le débit et la  
10 pression de l'électrolyte fourni par la pompe 19, des courants continus (plutôt que des gouttelettes) de l'électrolyte forment pont dans l'espace relativement réduit rejoignant la surface supérieure de l'aluminium 10 et pour que ces courants frappent en continu la totalité de la surface supérieure apparente de l'aluminium 10 en la recouvrant. La tête 16 peut comporter une canalisation d'alimentation verticale 30, réglable verticalement (par exemple par un dispositif à crémaillère 31) qui fait partie du circuit d'alimentation 18 à laquelle elle est unie par un raccord flexible 32. Un dispositif flexible d'essuyage 33 fixé à  
15 l'extrémité de sortie de la tête 16, essuie la majeure partie de l'électrolyte de l'aluminium 10 avant passage en dessous de la zone de recueil du collecteur 17. Pour maintenir l'électrolyte à la température désirée, lorsqu'il est apporté à l'aluminium 10, le réservoir 28 comporte un dispositif de chauffage 34 alimenté par le dispositif 35 qui comporte un régulateur 35 répondant aux signaux de sortie instantanés du détecteur ou sonde de chaleur 37 (qui est constitué par un thermocouple, une thermistance en forme de perle ou similaires, disposés dans la partie d'irrigation de la tête 16). L'élément prismatique rectangulaire 38 représenté en pointillé au-dessus du réservoir 17 et de l'électrode de pulvérisation 16, constitue un élément évitant les projections et formant une hotte d'aspiration avec le dispositif d'évacuation 39.  
30

Lors de l'utilisation, la pompe 19 crée plusieurs courants liquides d'électrolyte entre la tête 16 et l'aluminium, ce qui  
40

ferme le circuit électrique pour le traitement anodique de l'aluminium par l'intermédiaire du balai 20 venant au contact de l'aluminium. Le nombre de ces courants et leur débit assurent un recouvrement liquide total de la surface supérieure de l'aluminium pendant pratiquement la totalité du passage en dessous de la tête 16. La surface inférieure de l'aluminium a été préalablement mouillée (par l'électrolyte de la cuve 17) lorsque l'aluminium est soumis à la pulvérisation ; l'électrolyte qui frappe la surface supérieure de l'aluminium et s'écoule sur ses bords est automatiquement entraîné en dessous de la barre d'aluminium, ce qui assure le recouvrement total de l'aluminium pendant qu'il est exposé à l'action de la tête 16.

Dans une utilisation typique et couronnée de succès de l'invention, il est sans importance que l'aluminium à traiter soit revêtu d'oxyde d'aluminium naturel ou constitue une variété anodisée du commerce. Il est également sans importance que l'échantillon soit ou non propre chimiquement ; par exemple un échantillon recouvert de graisse est très facilement nettoyé, ce qui permet de réaliser le traitement désiré. L'électrolyte peut être constitué d'une solution à 5 à 30% en volume d'acide phosphorique. Un bain renfermant 20% en volume d'acide phosphorique et 4,5 % en poids d'acide oxalique s'est révélé convenir pour l'obtention de produits en aluminium revêtus de polymère.

Pour la durée d'exposition brève précédemment indiquée, l'épaisseur de substrat de la couche active vis-à-vis des polymères peut être de l'ordre d'environ 0,025  $\mu\text{m}$  et atteindre des valeurs atteignant 3,8 ou 6,4  $\mu\text{m}$  et mieux atteignant environ 0,76  $\mu\text{m}$ .

Dans le mode de réalisation illustré par les figures 4 à 6, l'électrode de pulvérisation 16 est remplacée par un ensemble d'électrodes espacées sous forme de cylindres poreux parallèles 41, 42, 43, 44, 45, alimentés par l'intérieur en électrolyte par le distributeur 40 raccordé à l'alimentation 18 et réalisant une humidification continue par contact avec la surface supérieure de l'échantillon d'aluminium 10. Ces cylindres sont constitués d'un support tubulaire fixe 46 (figure 5), fixé à la canalisation d'alimentation en électrolyte 46' et portant de façon concentrique sur pratiquement la totalité de la longueur de son axe, un rouleau tubulaire poreux extérieur 47 qui peut être un panier perforé ou semi rigide recouvert d'un tissu en matière inerte vis-à-vis de l'électrolyte. Un roulement approprié (non représen-

- té) permet la rotation de l'élément intérieur 46 et un pignon de chaîne 48 à une extrémité de l'élément 47 provoque la rotation. La chaîne 49 entraîne tous les pignons de chaîne à une vitesse synchronisée avec l'alimentation en aluminium 10, de façon à
- 5 réaliser un contact ou un semi contact sans glissement entre l'élément d'humidification 47 et la surface supérieure de l'échantillon d'aluminium en déplacement. Un bouchon 50 ferme l'extrémité non entraînée de chaque cylindre 41, ce bouchon pouvant être porté par l'un ou l'autre des éléments tubulaires 46 ou 47.
- 10 Comme le montre la figure 5, le corps cylindrique de l'élément intérieur 46 est localement ouvert, par exemple par des encoches ou une fenêtre 51, selon un angle limité qui peut en général, atteindre environ 90°. Cette ouverture localise l'écoulement radial de l'électrolyte pour recouvrir l'élément poreux
- 15 extérieur tournant 47 juste avant qu'il vienne en contact ou en semi-contact avec l'aluminium 10, de telle sorte que la vitesse de la solution par rapport à l'élément 10 soit aussi voisine que possible de 0, pour réduire au minimum l'érosion de la couche d'oxyde. On voit, figure 6, que lors du fonctionnement une liaison continue 52 de l'électrolyte liquide est réalisée par chaque
- 20 cylindre (41, 42 ... 45) et recouvre en contact intime la totalité de la surface supérieure de la bande mobile d'aluminium 10, cet électrolyte débordant sur les bords de l'aluminium, si bien qu'une fraction importante recouvre la surface inférieure préalablement mouillée de l'aluminium. Si on le désire, on peut disposer des rouleaux inférieurs 55, 56, 57, 58, 59 semblables de façon générale aux rouleaux 41, 42, 43, 44, 45 pour réaliser un contact et une humidification semblables de la surface inférieure de l'aluminium. Ces rouleaux inférieurs doivent de préférence
- 25 être entraînés dans une direction opposée à celle des rouleaux supérieurs pour qu'il s'établisse un rapport sans glissement avec l'échantillon d'aluminium mobile, comme l'indiquent les flèches. Les rouleaux inférieurs peuvent également être alimentés par l'intérieur en électrolyte frais (avec un écoulement radial d'électrolyte par une ouverture 51' disposée dans une région située
- 30 juste avant le contact avec l'aluminium), mais on préfère réaliser l'humidification par immersion partielle des rouleaux inférieurs dans le collecteur d'électrolyte, comme le montre la figure 6 ; dans ce dernier cas, il est bien entendu inutile de réaliser une alimentation par l'intérieur des rouleaux inférieurs.
- 35
- 40

Le contact électrique est réalisé en 20 par 1 balai venant au contact de l'aluminium et en 53 par le distributeur alimentant en électrolyte l'ensemble des rouleaux supérieurs.

Le dispositif illustré par la figure 7 montre l'application de l'invention au traitement d'un composé en aluminium profilé tel que par exemple une section en L ou une section angulaire d'un élément continu 10'. La matière 10' est soumise à un traitement par les roulettes supérieure et inférieure d'humidification par l'électrolyte 60 et 61. La roulette supérieure 60 est caractérisée par une surface de révolution convexe qui s'adapte par contact ou semi contact aux surfaces concaves de l'aluminium traversant la région de traitement. De façon semblable, la roulette inférieure 61 est caractérisée par une surface de révolution concave ou en V qui s'adapte à la surface convexe de l'échantillon mobile d'aluminium. Les deux roulettes 60 et 61 peuvent être alimentées par l'intérieur, comme décrit pour les figures 4 à 6 ; cependant, dans la forme représentée, une tête cathodique d'humidification 62 comportant une surface inférieure concave munie d'ouvertures alimente en continu en électrolyte la roulette supérieure 60. Les deux roulettes 60 et 61 peuvent être recouvertes d'un tissu pour réaliser un entraînement maximal de l'électrolyte et assurer la présence d'une couche continue de liquide entre la cathode 62 et l'anode 10.

On met en oeuvre, selon un procédé continu, un appareil semblable à celui illustré par les figures 1 à 3, dans lequel on utilise un élément extrudé en alliage d'aluminium 6063 large de 44,45 mm et épais de 3,175 mm. On utilise l'élément extrudé en aluminium comme anode et on règle le débit de l'électrolyte à 7 l/mn en exerçant une tension de courant continu de 30 V, en déplaçant l'élément d'aluminium long de 1,2 m à une vitesse ne dépassant pas 0,9 m/mn. On fait passer l'élément extrudé à travers la zone réactionnelle à la vitesse désirée en réglant la température de l'électrolyte pulvérisé au voisinage de 50°C avec une densité de courant comprise entre environ 1,29 et 2,90 A/dm<sup>2</sup> avec une durée de séjour de 10 à 60 secondes. On rince ensuite à l'eau froide à 24°C, l'élément extrudé traité et on le sèche avec un courant d'air à 25,5°C. On évalue les caractéristiques d'union du polymère avec un revêtement de chlorure de vinylidène qu'on applique à des échantillons par trempage dans une solution à 60 g/l de polymère dans le tétrahydrofurane, puis en séchant les

pièces revêtues à la température ordinaire. Comme dans les exemples précédents, on détermine l'adhésion avant et après l'essai CASS de 17 heures en pliant à 90° l'élément extrudé (ce qui provoque une rupture du métal), puis en appliquant un ruban adhésif "Scotch" à la zone de pliage et en arrachant ce ruban (test d'arrachement). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7 suivant

TABLEAU 7 page 35

Les éléments extrudés en aluminium traités selon l'invention sont recouverts d'oxyde naturel et de taches de graisse et d'empreintes digitales. On a marqué avec une pointe à tracer, les zones de souillure superficielle de départ en constatant qu'après traitement, l'oxyde naturel a été totalement éliminé avec les taches de graisse et les empreintes digitales.

Dans des conditions comparables, la durée de traitement minimale pour obtenir une surface active vis-à-vis des polymères est pratiquement la même lorsque les éléments extrudés sont fixes ou en mouvement continu.

L'électrolyte constitué d'acide phosphorique et d'acide oxalique présente un bon pouvoir de pénétration et il est inattendu qu'un tel électrolyte soit capable de réaliser une surface active vis-à-vis des polymères sur des formes très complexes. Comme le montrent les expériences 16A à 21A, on obtient une surface active vis-à-vis des polymères sur la face inférieure des éléments extrudés, sans qu'il soit nécessaire de disposer une cathode sur cette face.

Il semble, selon l'analyse infrarouge, que l'excellente adhésion obtenue avec les diverses matières polymères, soit due à la combinaison de la structure cristallographique de l'oxyde qui provoque apparemment une modification structurale des films de polymère à l'interface et de la nature de l'attaque chimique microscopique de la surface d'oxyde. A l'interface entre le polymère et l'oxyde d'aluminium, le polymère est moins cristallin car il prend un caractère désordonné. On estime que cet état de relaxation provoque une interaction ionique dipolaire ou l'existence de forces semblables dont l'énergie a une valeur voisine de celle des liaisons chimiques.



TABLEAU 7

Résumé d'un travail expérimental illustrant la possibilité de nettoyer et de prétraiter simultanément des éléments d'aluminium pour réaliser une couche active vis à vis des polymères, en opérant en continu (a)

Conditions du traitement anodique			Elément extrudé		Caractéristiques d'union du revêtement de chlorure de vinyle (b)			
Expé- rien- ce N°	Tempé- rature °C	Densité de courant A/dm <sup>2</sup>	Durée de séjour (s)	Vitesse d'alli- mentation (m/mn)	Adhésion avant exposition CASS (c)	Adhésion après exposi- tion CASS de 17 heures (c)		
					dessus	dessous	dessus	dessous
					20 % en volume d'acide phosphorique et 4,5 % en poids d'acide oxalique			
16A	50	2,96	30	0,30	très bonne	très bonne	très bonne	très bonne
17A	50	2,96	20	0,46	très bonne	très bonne	très bonne	très bonne
18A	50	2,96	15	0,61	très bonne	très bonne	très bonne	très bonne
19A	50	2,96	10	0,91	mauvaise	mauvaise	mauvaise	mauvaise
20A	50	2,96	15	0,61	très bonne	très bonne	très bonne	très bonne
21A	50	2,96	10	0,91	mauvaise	mauvaise	mauvaise	mauvaise (d)

(a) Les éléments extrudés sont larges de 44,45 mm et épais de 3,175 mm et on ne les nettoie pas avant traitement.

(b) On revêt des longueurs de 150 mm, comme indiqué dans l'exemple 2

(c) On détermine l'adhésion du revêtement par pliage à 90° et test d'arrachement avec un ruban "Scotch".

(d) On fait passer des éléments extrudés de 1,2 m à travers la zone réactionnelle en utilisant la vitesse d'alimentation indiquée pour simuler un système d'alimentation continu.

5      Quelle que soit la théorie, l'invention fournit un élément d'aluminium revêtu de polymère de qualité supérieure constitué d'une matière organique polymère génératrice de pellicule unie à la surface de l'élément d'aluminium par une couche d'oxyde d'aluminium active vis-à-vis des polymères faisant partie intégrante de la surface, la couche d'oxyde active vis-à-vis des polymères étant de plus caractérisée par le fait qu'elle est conductrice de l'électricité.

REVENDICATIONS

1) Procédé pour unir une matière organique polymère génératrice de films à un élément d'aluminium, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- 5 - utiliser un élément d'aluminium dont une surface doit être revêtue,  
- soumettre par phénomène électrolytique cet élément à un traitement anodique dans un électrolyte aqueux d'anodisation maintenu à une température préalablement déterminée pour fournir des  
10 ions oxygène à ladite surface et constituer une couche d'oxyde d'épaisseur déterminée,  
- poursuivre ce traitement anodique avec une densité de courant préalablement déterminée pour former cette couche d'oxyde pendant une durée au moins suffisante pour atteindre pratiquement  
15 l'épaisseur limite de la couche déterminée par la densité de courant à la température préalablement déterminée,

l'épaisseur de la couche limite étant déterminée approximativement à partir du rapport de la densité de courant préalablement déterminée à la densité de courant minimale pour laquelle la  
20 couche se forme et atteint une épaisseur limite correspondant à la température préalablement déterminée,

cette épaisseur limite de la couche pour la densité de courant préalablement déterminée étant obtenue lorsque pratiquement on obtient un équilibre entre la vitesse de formation et la vitesse  
25 de dissolution de la couche d'oxyde, ce qui forme un oxyde actif vis-à-vis des polymères à la surface de la couche,  
- puis appliquer une matière organique polymère génératrice de films, à la surface traitée.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
30 la densité de courant dans la gamme de températures préalablement déterminée est comprise entre une valeur minimale nécessaire pour former la couche d'oxyde et une densité de courant supérieure correspondant à la formation de la couche d'oxyde ayant une épaisseur limite inférieure ou égale à environ 6,35  $\mu\text{m}$ .

35 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la densité de courant supérieure correspond à la formation d'une couche d'oxyde ayant une épaisseur limite inférieure ou égale à environ 2,54  $\mu\text{m}$ .

4) Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3,  
40 caractérisé en ce que la densité de courant préalablement déter-

miné pour la température préalablement déterminée est comprise entre la densité de courant minimale pour laquelle il se forme une couche d'oxyde et une densité de courant supérieure inférieure ou égale à 37 fois la densité de courant minimale.

- 5 5) Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'élément d'aluminium porte au départ une couche anodisée qui est modifiée par dissolution au moins partielle pendant le traitement, pour former un oxyde actif vis-à-vis des polymères à sa surface.
- 10 6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'électrolyte aqueux d'anodisation est constitué par une solution d'acide phosphorique, chromique, sulfurique, oxalique et leurs mélanges et de carbonates de métaux alcalins.
- 7) Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la matière organique polymère génératrice de films est choisie parmi les résines acryliques, <sup>silicone</sup> les résines époxydes, les résines de, les résines hydrocarbonées à substitution halogénée, les résines de polycarbonate, les résines de polyimide et les résines de polyuréthane.
- 20 8) Procédé d'union d'une matière organique polymère génératrice de films sur un élément d'aluminium, caractérisé en ce qu'il consiste à :
  - utiliser un élément d'aluminium dont on désire revêtir une surface,
  - 25 - soumettre cet élément par phénomène électrolytique à un traitement anodique dans un électrolyte aqueux d'anodisation renfermant 5 à 30 % en volume d'acide phosphorique, maintenu à une température préalablement déterminée comprise dans la gamme de 18 à 79,5°C, pour apporter des ions oxygène à la surface et y
  - 30 former une couche d'oxyde d'épaisseur déterminée,
  - poursuivre ce traitement anodique pour une densité de courant préalablement déterminée, de façon à former ladite couche d'oxyde pendant une durée au moins suffisante pour atteindre pratiquement l'épaisseur limite de cette couche déterminée par la
  - 35 densité de courant à la température préalablement déterminée, l'épaisseur limite de cette couche étant déterminée de façon approximative par le rapport de la densité de courant préalablement déterminée à la densité de courant minimale pour laquelle la couche d'oxyde se forme et atteint une épaisseur limite corres-
  - 40 pondant à la densité de courant minimale,

cette épaisseur limite de la couche pour la densité de courant préalablement déterminée étant obtenue lorsque l'on obtient pratiquement un équilibre entre la vitesse de formation et la vitesse de dissolution de la couche d'oxyde, ce qui forme un oxyde 5 actif vis-à-vis des polymères à sa surface,

- puis appliquer une matière organique polymère génératrice de films à la surface traitée.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la densité de courant préalablement déterminée pour la gamme de 10 températures préalablement déterminée est comprise entre la densité de courant minimale pour laquelle une couche d'oxyde se forme et une densité de courant supérieure, inférieure ou égale à environ 37 fois la densité de courant minimale.

10) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que 15 la densité de courant préalablement déterminée à la température préalablement déterminée est inférieure ou égale à environ 7 fois la densité de courant minimale.

11) Procédé continu d'union d'une matière de revêtement polymère génératrice de film à un élément d'aluminium comportant 20 une couche superficielle adhérente d'oxyde d'aluminium, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- mouiller en continu cet élément, avec une solution d'électrolyte capable d'éliminer l'oxyde d'aluminium,
- soumettre cet élément alors qu'il est en contact avec l'électro- 25 lyte à l'action d'un courant électrique dont la densité superficielle est suffisante pour éliminer l'oxyde,
- poursuivre le traitement de l'élément avec la densité de courant préalablement déterminée, pour y former une couche d'oxyde fraîche ayant une épaisseur déterminée, pendant une durée au moins 30 suffisante pour que l'épaisseur de la couche atteigne pratiquement la valeur limite déterminée par la densité du courant à la température préalablement déterminée,

la valeur de l'épaisseur de la couche limite étant liée au rapport de la densité de courant préalablement déterminée à la 35 densité de courant minimale pour laquelle la couche d'oxyde commence à se former et atteint une valeur limite correspondant à la densité de courant minimale,

cette épaisseur limite de la couche pour la densité de courant préalablement déterminée étant atteinte lorsqu'on réalise 40 pratiquement un équilibre entre la vitesse de formation et la

vitesse de dissolution de la couche d'oxyde avec formation d'un oxyde actif vis-à-vis des polymères à sa surface,

- puis appliquer une matière organique polymère génératrice de film à la surface traitée.

5 12) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ladite densité de courant pour la température préalablement déterminée est comprise entre une valeur minimale nécessaire pour former la couche d'oxyde et une densité de courant supérieure correspondant à la formation de la couche d'oxyde ayant une épaisseur  
10 limite inférieure ou égale à environ 6,35  $\mu\text{m}$ .

13) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la densité de courant supérieure correspond à la formation d'une couche d'oxyde ayant une épaisseur limite inférieure ou égale à environ 2,54  $\mu\text{m}$ .

15 14) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la densité de courant préalablement déterminée pour la température préalablement déterminée est comprise entre la densité de courant minimale pour laquelle il se forme une couche d'oxyde et une densité de courant supérieure inférieure ou égale à 37 fois  
20 la densité de courant minimale.

15) Procédé selon une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que l'électrolyte aqueux d'anodisation est constitué par une solution d'acide phosphorique, chromique, sulfurique oxalique et leurs mélanges et de carbonates de métaux alcalins.

25 16) Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'électrolyte est une solution d'acide phosphorique à 5 à 30 % en volume et en ce qu'on maintient la solution à une température comprise entre 18 et 79,5°C.

17) Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que  
30 l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique à 5 à 30 % en volume et en ce que la température est comprise entre environ 18 et 79,5°C.

18) Procédé selon une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisé en ce que la matière organique polymère génératrice  
35 de films est choisie parmi les résines acryliques, les résines époxydes, les résines de silicone, les résines hydrocarbonées à substitution halogénée, les résines de polycarbonate, les résines de polyimide et les résines de polyuréthane.

19) Appareil pour le traitement superficiel électrochimique  
40 continu d'un élément en aluminium métallique, caractérisé en ce

qu'il comporte un dispositif pour transporter en continu l'élément métallique dans une zone de traitement, un circuit hydraulique comportant une tête d'humidification adjacente au métal traversant ladite zone et dirigée de façon général vers ce métal, 5 ce circuit comportant de plus un dispositif pour alimenter en continu la tête avec l'électrolyte pour que l'électrolyte soit distribué sur l'élément métallique en mouvement, un dispositif d'alimentation électrique comportant un dispositif pour réaliser un couplage électrique anodique avec l'élément métallique et un raccord électrique avec l'électrolyte du circuit hydraulique, de 10 telle sorte que lorsqu'un courant d'électrolyte s'écoule en continu de la tête au métal, il complète un circuit électrochimique.

20) Appareil selon la revendication 19, caractérisé en ce que la tête d'humidification est une tête à pulvérisation.

15 21) Appareil selon la revendication 19, caractérisé en ce que le dispositif de transport du métal comporte au moins un rouleau dont une surface est en partie exposée à l'action de l'électrolyte liquide qui se répand après avoir été distribué par la tête sur la longueur du métal.

20 22) Appareil selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comporte un collecteur pour recueillir l'électrolyte et en ce que le dispositif de transport est constitué de cylindres supportant la longueur de métal mobile, partiellement immergés dans l'électrolyte recueilli dans le collecteur.

25 23) Appareil selon la revendication 22, caractérisé en ce que le collecteur comporte une évacuation comportant un dispositif pour limiter le débit d'évacuation et maintenir le niveau d'électrolyte dans le collecteur.

30 24) Appareil selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il comporte un dispositif pour recycler l'électrolyte du collecteur dans la tête d'humidification.

25) Appareil selon la revendication 24, caractérisé en ce que le dispositif de recyclage comporte un réservoir d'électrolyte.

35 26) Appareil pour le traitement superficiel électrochimique continu d'un élément en aluminium métallique, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un dispositif de transport continu de l'élément métallique dans une zone de traitement, d'un circuit hydraulique comportant une tête d'humidification adjacente au 40 métal traversant la zone et dirigée de façon générale vers ce

métal, ce circuit comportant de plus un dispositif alimentant la tête en électrolyte pour qu'elle le distribue sur l'élément métallique mobile, d'un collecteur placé en dessous de la tête d'humidification et de l'élément métallique traversant la zone pour recueillir l'électrolyte, d'un dispositif d'évacuation fonctionnant en association avec le collecteur et comportant un dispositif pour limiter le débit d'évacuation et régler le niveau d'électrolyte dans le collecteur, d'un circuit de recyclage réunissant le dispositif d'évacuation du collecteur au dispositif du circuit hydraulique alimentant la tête d'humidification pour recycler l'électrolyte dans le circuit hydraulique, d'un réservoir d'électrolyte couplé au circuit de recyclage et comportant un dispositif de recyclage de l'électrolyte du réservoir dans le circuit hydraulique, d'un dispositif d'alimentation électrique comportant un contact électrique avec l'élément métallique et un raccord électrique avec l'électrolyte du circuit électrique, de sorte qu'en présence d'un courant continu d'électrolyte apporté à l'élément métallique par la tête de mouillage, un circuit électrochimique soit formé par l'intermédiaire de ce courant.

27) Appareil selon la revendication 26, caractérisé en ce que le réservoir d'électrolyte comporte un dispositif pour chauffer l'électrolyte et en ce que la tête d'humidification comporte une sonde de température permettant de déterminer la température de l'électrolyte dans la tête de mouillage, cette sonde provoque la régulation du dispositif de chauffage du réservoir.

28) Appareil selon la revendication 26, caractérisé en ce que la tête d'humidification peut être réglée verticalement par rapport à l'élément métallique traversant la zone de traitement.

29) Appareil selon la revendication 26, caractérisé en ce que la tête d'humidification est une tête de pulvérisation comportant un fond plat percé de petits trous, la surface efficace des ouvertures du fond étant telle qu'en fonction du débit d'électrolyte apporté en continu, il se forme plusieurs courants continus d'électrolyte sur une surface apparente de l'élément métallique.

30) Appareil selon la revendication 29, caractérisé en ce que la largeur de la tête de pulvérisation est supérieure à la largeur de l'élément métallique qu'elle recouvre.

31) Appareil selon la revendication 26, caractérisé en ce que la tête d'humidification est constituée d'au moins un rouleau



poreux pouvant tourner, conçu pour alimenter en électrolyte l'élément métallique mobile.

32) Appareil selon la revendication 31, caractérisé en ce qu'il comporte plusieurs rouleaux poreux entraînés en synchronisme avec la vitesse d'alimentation de l'élément métallique.

33) Appareil selon la revendication 31, caractérisé en ce que le rouleau poreux est presque en contact avec la surface apparente de l'élément métallique.

34) Appareil selon la revendication 31, caractérisé en ce qu'il comporte plusieurs rouleaux poreux espacés, disposés au-dessus et au-dessous de la longueur métallique, presque en contact avec les surfaces supérieure et inférieure de l'élément métallique, ces rouleaux étant entraînés en synchronisme avec la vitesse d'alimentation de l'élément métallique.

35) Article manufacturé, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un élément d'aluminium revêtu de polymère à la surface duquel est fixée une matière organique polymère génératrice de films par l'intermédiaire d'une couche d'oxyde d'aluminium active vis-à-vis du polymère et faisant partie intégrante de la surface, cette couche d'oxyde étant de plus conductrice de l'électricité.

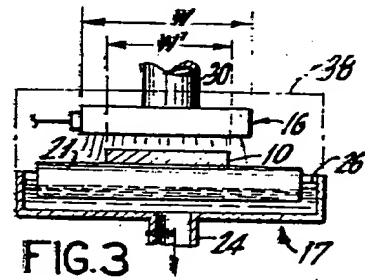
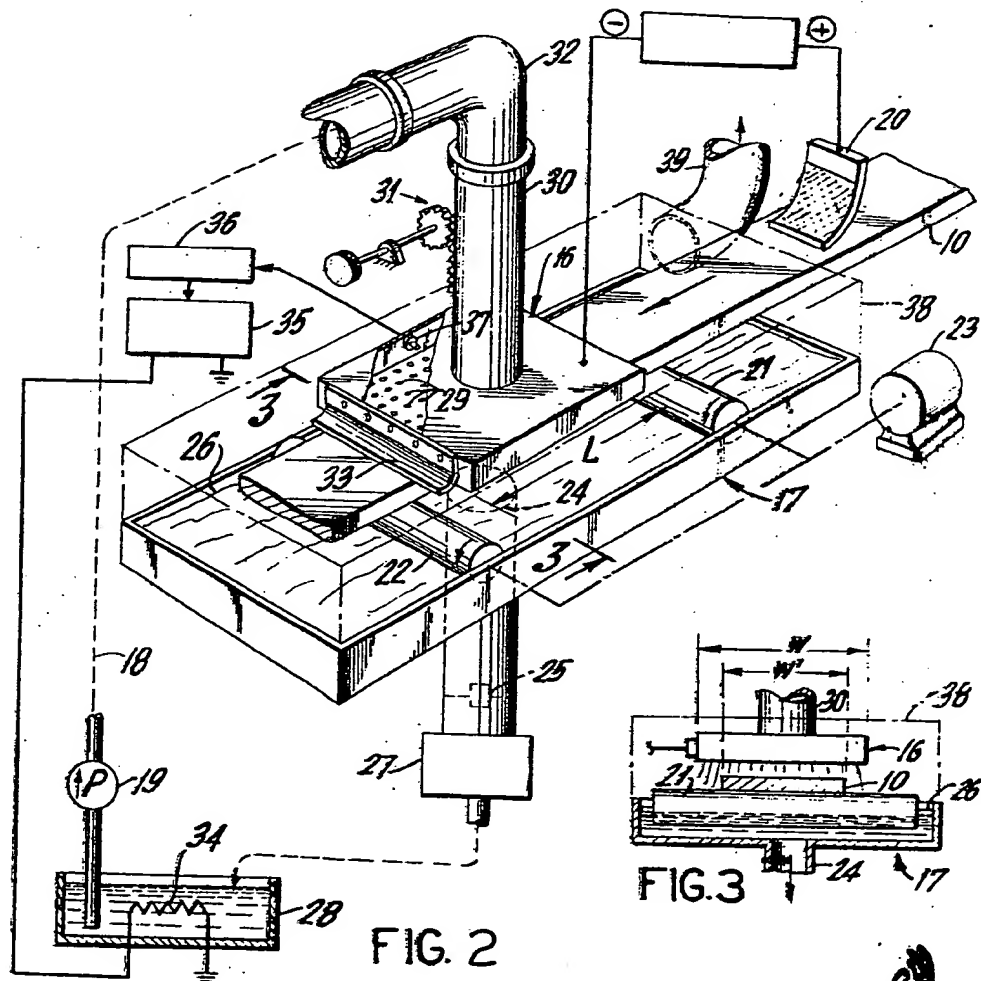
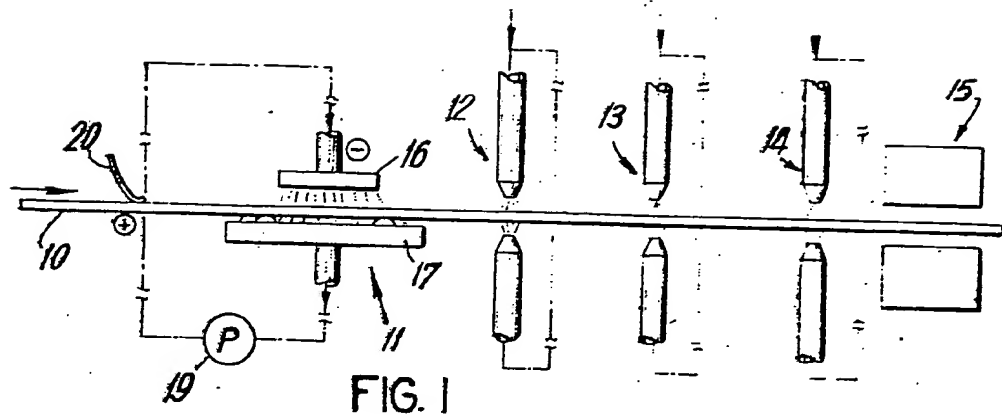
36) Article manufacturé selon la revendication 35, caractérisé en ce que la matière organique polymère génératrice de film est choisie parmi les résines acryliques, les résines époxydes, les résines de silicone, les résines hydrocarbonées à substitution halogénée, les résines de polycarbonate, les résines de polyimide et les résines de polyuréthane.

37) Article manufacturé selon la revendication 35 ou 36, caractérisé en ce que la matière organique polymère génératrice de film est un hydrocarbure à substitution halogénée.

38) Article manufacturé selon la revendication 37, caractérisé en ce que l'hydrocarbure à substitution halogénée est le chlorure de vinylidène.

39) Article manufacturé selon la revendication 37, caractérisé en ce que l'hydrocarbure à substitution halogénée est le polytétrafluoroéthylène.

40) Article manufacturé selon la revendication 35, caractérisé en ce que la matière hydrocarbonée polymère génératrice de films est une résine acrylique sous forme d'un copolymère d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de méthyle.



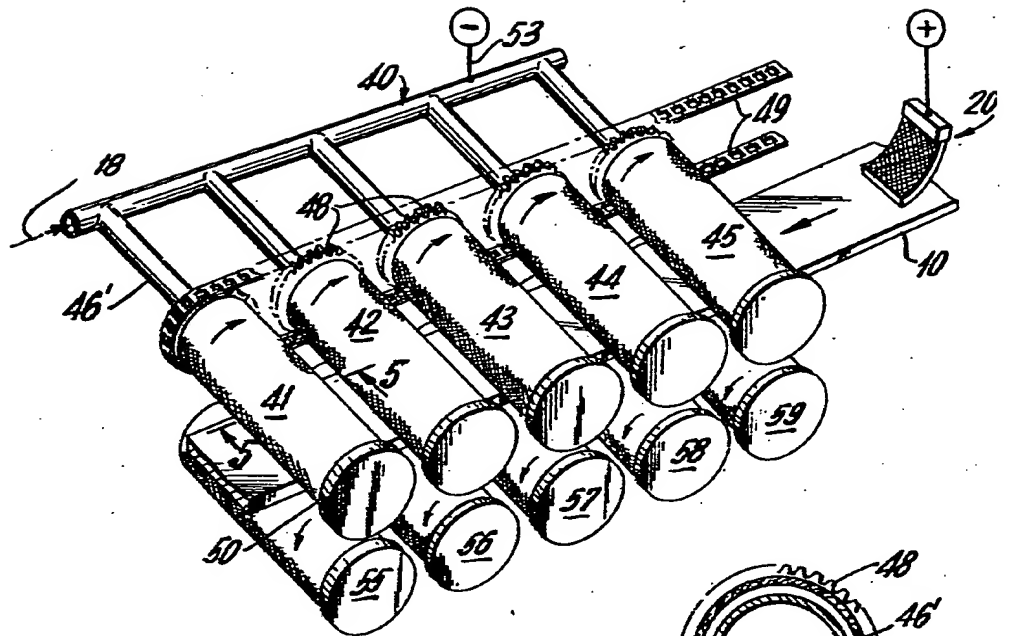


FIG. 4

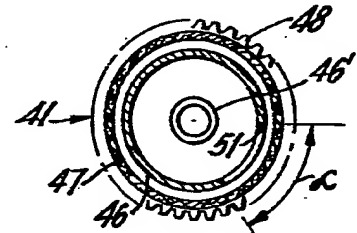


FIG. 5

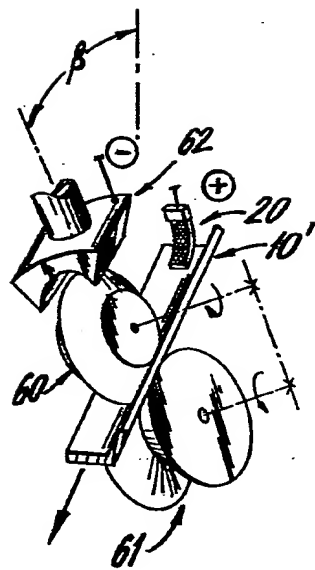


FIG. 7

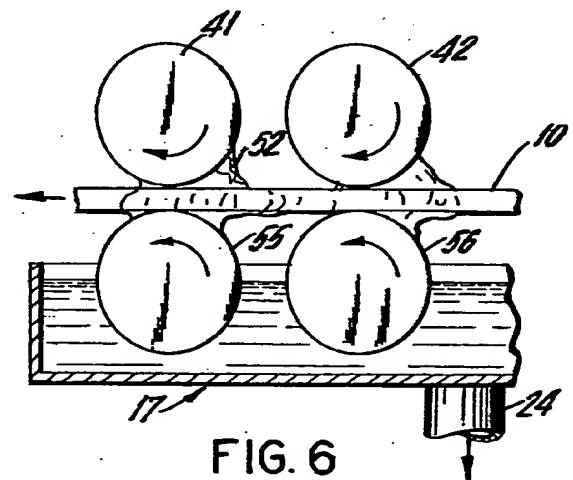


FIG. 6

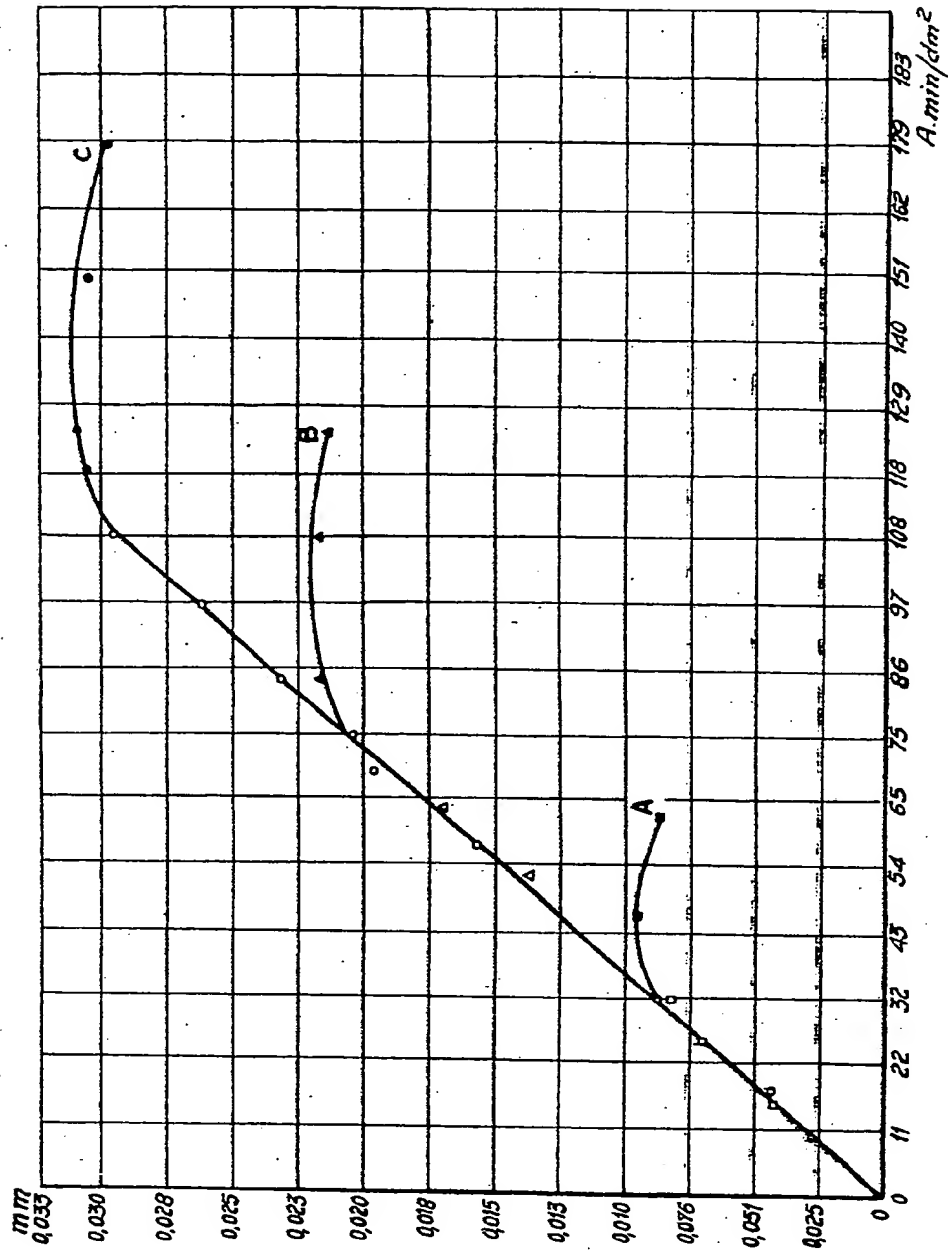


FIG. 8

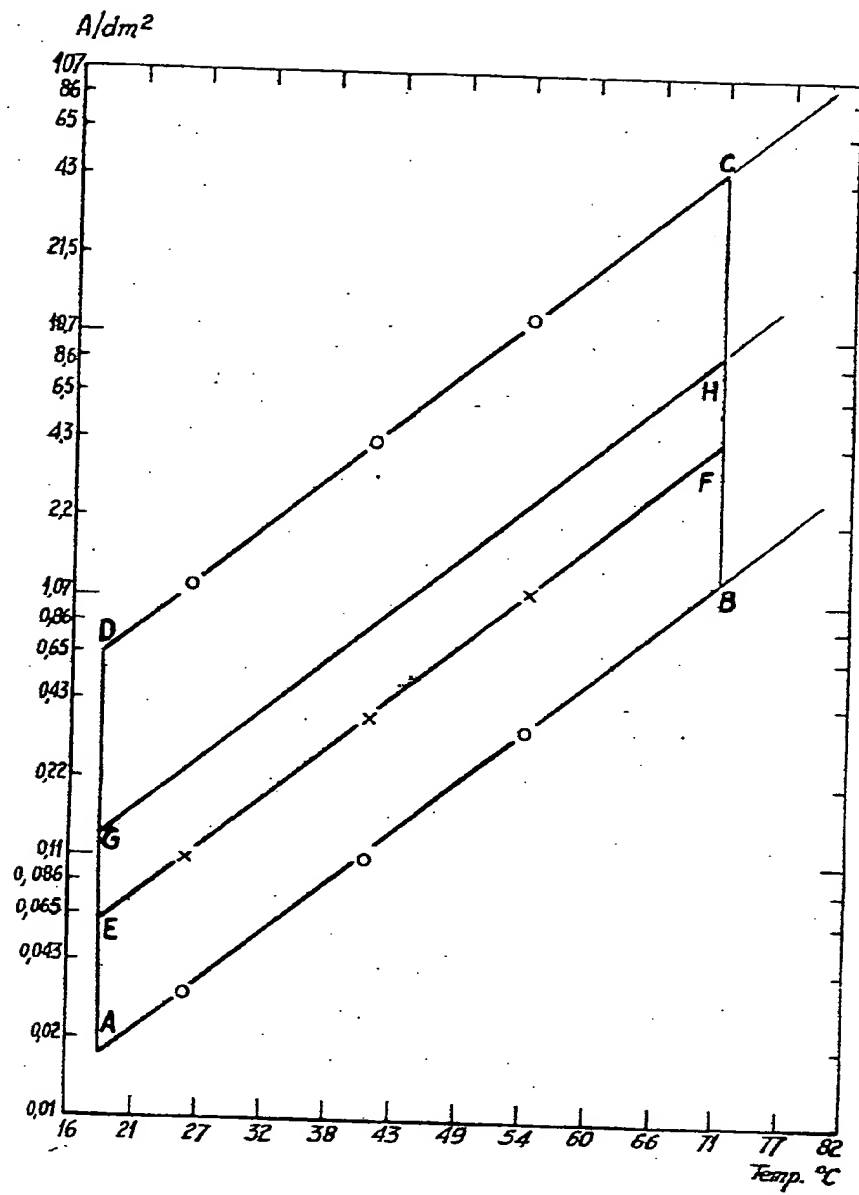


FIG. 9

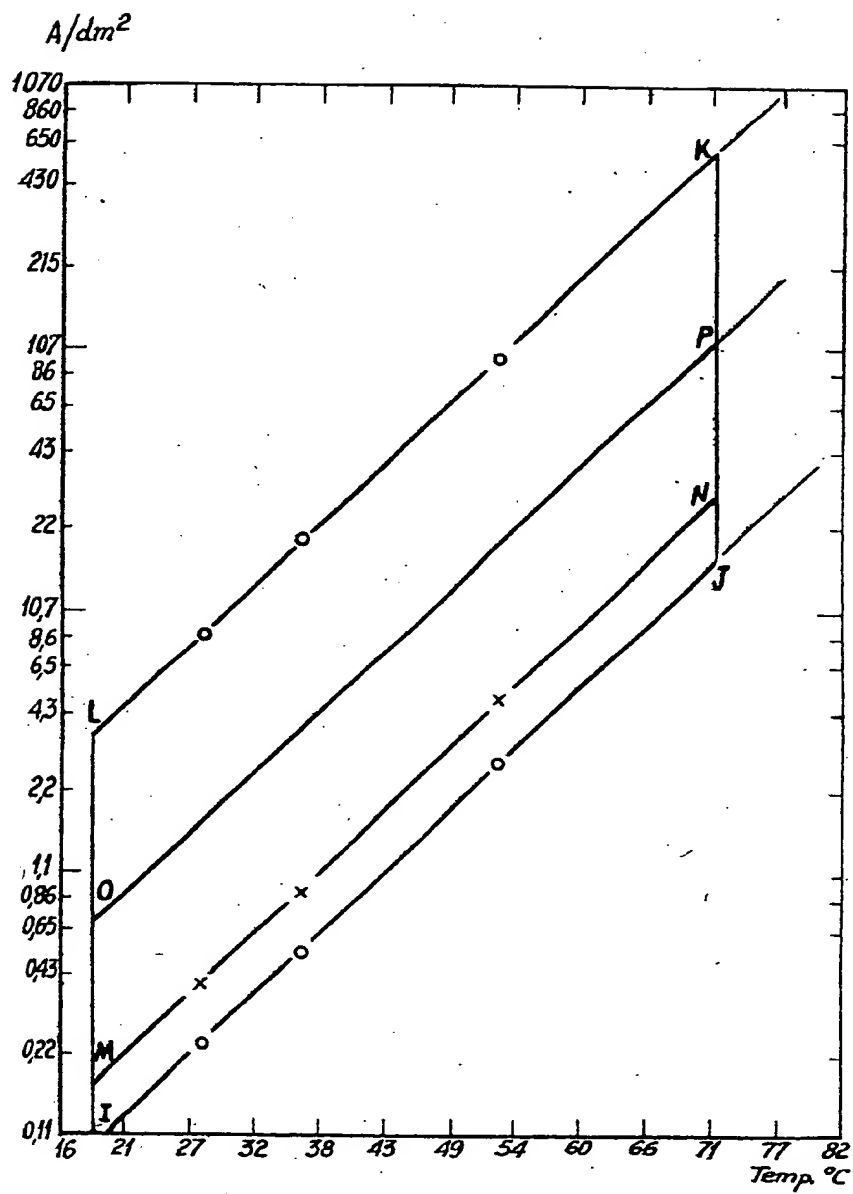


FIG. 10

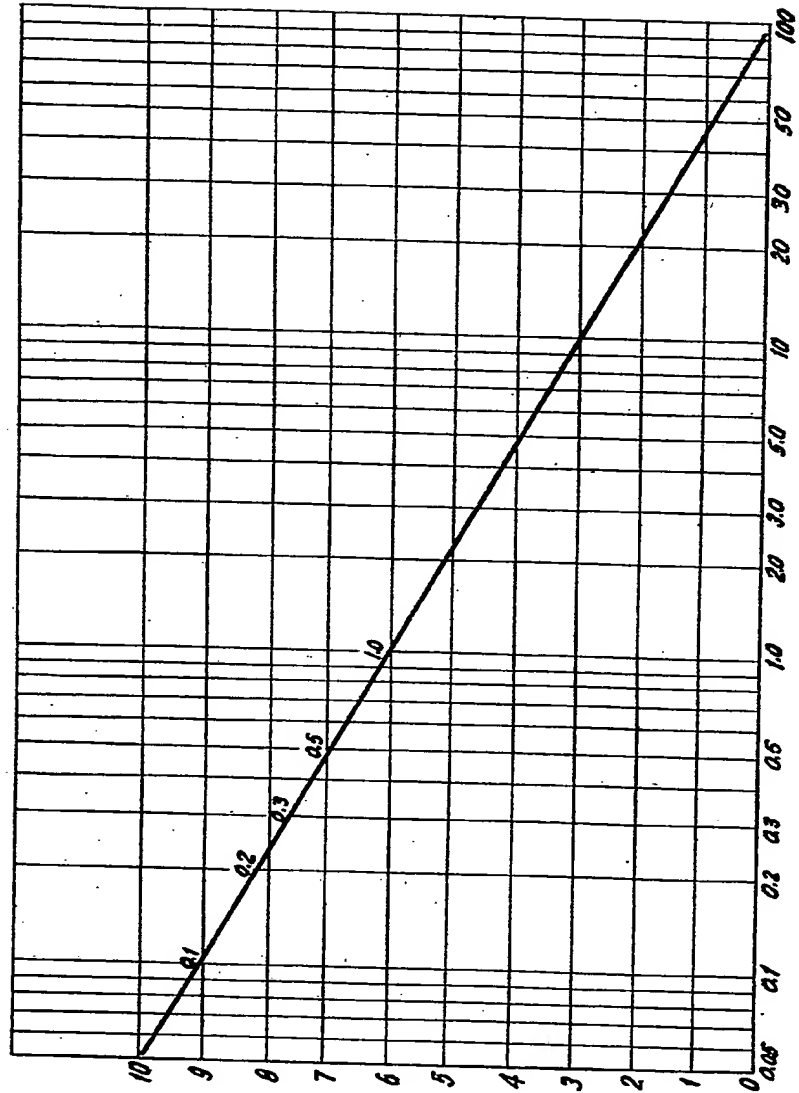


FIG. 11